BHS
II J
80

Digitized by Google

BHS II J 80

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Das

Brom

und seine

chemischen Verhältnisse

von

Carl Löwig.

BIBLIOTHEK
DER K.B.GENERAL
BERGW.U.SALINEN
ADMINISTR.

1 8 2 9.

Heidelberg,
in der Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

Digitized by Google

Druck und Papier von Johann Friedrich Kehr in Kreuznach.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Dem

Herrn Geheimen Hofrathe

LEOPOLD GMELIN

Doctor der Medizin; ordentlichem Professor der Medizin und Chemie an der Universität zu Heidelberg; der Königl. Akademieen der Wissenschaften zu Berlin und München, der Kaiserl. Leop. Carol. Akademie der Naturforscher, der Heidelberger und der Niederrheinischen Gesellschaft für Naturwissenschaften und Medizin, der Senkenbergischen, Marburger, Hallischen und Wetterauischen naturforschenden Gesellschaft; so wie auch der für Mineralogie zu Dresden, für nützliche Künste zu Frankfurt, für Pharmazie zu Petersburg, und der Apothekervereine zu Baden und im nördlichen Deutschlande Mitgliede,

als kleiner Beweis

grösster Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by Google

Digitized by Google

Vorrede.

Seit langer Zeit beschäftigte ich mich mit Untersuchungen über das Brom, die ich zum Theil in der Absicht anstellte, eine möglichst vortheilhafte Ausscheidungs-Methode desselben aus der Kreuznacher Soole aufzufinden, in welcher der höchst merkwürdige Körper, unter allen bis jetzt bekannten Fundorten, in gröster Menge vorhanden ist, und dem ohne Zweifel die Kreuznacher Soolbäder grösstentheils die ausgezeichnete Wirksamkeit in manchen, besonders scrophulösen und venerischen, Krankheiten verdanken.

Die hiedurch erhaltenen Resultate häuften sich nach und nach so sehr an, dass ich meinen anfangs gehabten Plan,

Digitized by Google

dieselben in einer Zeitschrift niederzulegen, verliess, und mir vornahm meine Arbeit so weit wie möglich auszudehnen, um in einer eignen Schrift, welche zugleich alles, bereits von Andern Erschienene, enthalten sollte, die Chemiker mit den chemischen Verhältnissen dieses neuen einfachen Körpers bekannt zu machen.

So entstand, ohne es bei meinen ersten Versuchen zu ahnden, gegenwärtige Arbeit, mit der ich, vertrauungsvoll auf ein mildes Urtheil, zum erstenmal öffentlich aufzutreten wage.

Gerne bescheide ich mich, dass manche Untersuchungen, nach dem jetzigen Stande der analytischen Chemie, anders hätten ausgeführt werden können; aber von einem conditionirenden Apotheker, dem es nur zu sehr an Mitteln gebricht, wird man nicht verlangen, dass sein chemischer Apparat sich in solcher Vollkommenheit befinde, wie er mit Recht von academischen Lehrern oder bemit-

Digitized by Google

telten Chemikern verlangt werden kann; auch wird man es mir nicht verargen, wenn meine Arbeit nicht so umfassend ist, als eine vollständige Monographie (die überhaupt nach meiner Ansicht von keinem Körper, bis jetzt wenigstens, geliefert werden kann,) seyn soll; von *Titan*, *Tantal*, *Scheel*, *Uran*, *Tellur*, diesen Seltenheiten hatte ich kein Material — jedoch ich suchte zu leisten, was ich konnte. Jeden gerechten Tadel, jede freundliche Zurechtweisung werde ich dankbar anerkennen.

Manches Interessante, worauf ich während des Verlaufs meiner Arbeit aufmerksam gemacht wurde, konnte ich, wegen mancherlei Hindernissen, vor der Hand nicht weiter verfolgen; späterhin werde ich aber, wenn mir Niemand zuvorkommt, mehreres an geeignetem Orte mittheilen.

In der Anordnung nahm ich mir das Handbuch der Chemie (3te Auflage) des Herrn Geheimen Hofrath L. Gmelin zum

Digitized by Google

Muster — Die Untersuchungen des Herrn Berzelius über das Atom-Gewicht des Broms und des Herrn Serullas über das Doppelt-Brom-Cyan wurden mir durch Trägheit des Buchhandels erst zu Theil, als der Druck schon zur Hälfte vollendet war. Es konnte desshalb erst bei den Verbindungen des Broms mit der Bittererde von Herrn Berzelius Atom-Bestimmung Gebrauch gemacht werden.

Sollte ich vielleicht irgend eine Verbindung, die bereits von einem Andern gemacht, nicht angeführt, oder sie sogar als meine eigne Entdeckung ausgegeben haben, so bitte ich dieses Verbrechen meiner Unbekanntschaft mit der Literatur zuzuschreiben.

Geschrieben zu Kreuznach
am 14ten May 1829.

Löwig.

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Einleitung 1
Literatur 7
Geschichte 8
Vorkommen 9
Darstellung 10
Eigenschaften 18

Verbindungen des Broms 21

I. Brom mit nichtmetallischen Körpern 21

Brom und Wasser 21
Bromhydrat 21
Wässriges Brom 23
Brom und Sauerstoff 24
Bromsäure 24
Wässrige Bromsäure 25
Brom und Wasserstoff 30
Hydrobromige Säure 30
Hydrobromsäure 31
Wässrige Hydrobromsäure 36
Brom und Kohlenstoff 40
Flüssiger Bromkohlenstoff 41
Fester Bromkohlenstoff 42
Bromkohlenwasserstoff 47
Brom und Boron 50
Brom und Phosphor 50
Anderthalb-Bromphosphor 51
Dritthalb-Bromphosphor 53
Brom und Schwefel 55
Halb-Bromschwefel 55
Einfach-Bromschwefel 56
Bromschwefelkohlenstoff 57
Brom und Selen 58

Digitized by Google

Seite

Bromselen 58

Brom und Jod 59

Bromjod im Minimum 59

Bromjod im Maximum 60

Bromjodhydrat 60

Wässriges Bromjod 62

Bromjod (Serullas) 63

Chlor und Brom 63

Chlorbrom 63

Chlorbromhydrat 64

Wässriges Chlorbrom 66

Salzsaures Brom 67

Stickstoff und Brom 67

Bromhaltende, wässrige Salpetersäure 67

Hydrobromsaures Ammoniak 68

Bromsaures Ammoniak 69

Bromcyan 69

II. Brom mit Metallen 73

Kalium und Brom 78

Bromkalium 78

Hydrobromsaures Kali 81

Hydrobromigsaures Kali 82

Bromkali 83

Bromsaures Kali 91

Bromcyankalium (?) 93

Bromcyankali (?) 94

Natrium und Brom 94

Bromnatrium 94

Hydrobromigsaures Natron 94

Hydrobromsaures Natron 94

Bromsaures Natron 95

Baryum und Brom 95

Brombaryum 95

Hydrobromsaurer Baryt 95

Hydrobromigsaurer Baryt 69

Digitized by Google

Seite

Bromsaurer Baryt 69
Calcium und Brom 97
Bromcalcium 97
Hydrobromsaurer Kalk 98
Basisch-hydrobromsaurer Kalk 98
Bromkalk 98
Bromsaurer Kalk 108
Magnium und Brom 108
Brom-Magnium 108
Hydrobromsaure Bittererde 109
Brom-Bittererde 109
Bromsaure Bittererde 109
Hydrobromsaures-Bittererde-Kali 109
Alumium und Brom 111
Brom-Alumium 111
Hydrobromsaure Alaunerde 111
Brom-Alaunerde 112
Chrom und Brom 112
Anderthalb-Brom-Chrom 112
Hydrobromsaures Chromoxydul 112
Dreifach-Brom-Chrom 113
Hydrobromsaure Chromsäure 113
Mangan und Brom 113
Brommangan 113
Hydrobromsaures Manganoxydul 114
Hydrobromsaures Manganoxyd 114
Arsenik und Brom 115
Brom-Arsenik 115
Arsenikoxyd-Brom-Arsenik und Wasser (basisch-hydrobromsaures Arsenikoxyd) 116
Saures hydrobromsaures Arsenikoxyd 117
Antimon und Brom 117
Anderthalb-Brom-Antimon 117
Antimonoxyd-Brom-Antimon und Wasser (basisch hydrobromsaures Antimonoxyd) 118
Saures hydrobromsaures Antimonoxyd 118

Digitized by Google

	Seite
Bromschwefel-Antimon	119
Hydrobromsaures hydrothionsaures Antimonoxyd (Schwefel-Brom-Antimon mit Wasser)	119
Wismuth und Brom	120
Brom-Wismuth	120
Brom-Wismuth-Hydrat?	121
Wismuthoxyd-Bromwismuth und Wasser (basisch-hydrobromsaures Wismuthoxyd	121
Saures hydrobromsaures Wismuthoxyd	122
Zink und Brom	122
Brom-Zink	122
Hydrobromsaures Zinkoxyd	123
Brom-Zinkoxyd	123
Zinn und Brom	123
Einfach-Brom-Zinn	123
Hydrobromsaures Zinnoxydul	124
Doppelt-Brom-Zinn	124
Doppelt-hydrobromsaures Zinnoxyd	125
Blei und Brom	125
Brom-Blei	125
Einfach-hydrobromsaures Bleioxyd	127
Bleioxyd-Bromblei	127
Bromsaures Bleioxyd	127
Kohlensaures Bleioxyd-Bromblei	128
Phosphorigsaures Bleioxyd-Bromblei	128
Phosphorsaures Bleioxyd-Bromblei	128
Bromblei-Kalium	128
Hydrobromsaures Bleioxyd-Kali	130
Bromblei-Natrium	130
Hydrobromsaures Bleioxyd-Natron	130
Eisen und Brom	130
Einfach-Brom-Eisen	130
Hydrobromsaures Eisenoxydul	131
Hydrobromsaures Eisenoxyd-Oxydul	131
Anderthalb-Brom-Eisen	132
Anderthalb-hydrobromsaures Eisenoxyd	122

Digitized by Google

	Seite
Basisch-hydrobromsaures Eisenoxyd	133
Bromsaures Eisenoxydul	134
Bromsaures Eisenoxyd	134
Anderthalb-Brom-Eisen — Brom-Ammonium	134
— — — — Chlor-Ammonium	135
— — — — Bromkalium	135
— — — — Brom-Natrium	135
Brom-Cyan-Eisen	136
Kupfer und Brom	136
Halb-Brom-Kupfer	136
Saures hydrobromsaures Kupferoxydul	137
Salzsaures Halb-Brom-Kupfer (Salz-hydrobromsaures Kupferoxydul)	138
Hydrobromsaures Kupferoxyd-Oxydul	138
Kupferoxyd-Halb-Brom-Kupfer	138
Einfach-Bromkupfer	138
Einfach-hydrobromsaures Kupferoxyd	139
Kupferoxyd-Einfach-Bromkupfer	140
Basisch-hydrobromsaures Kupferoxyd	140
Bromsaures Kupferoxyd	141
Quecksilber und Brom	141
Halb-Brom-Quecksilber	142
Einfach-Brom-Quecksilber	142
Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd	143
Quecksilberoxyd-Brom-Quecksilber	144
Zweidrittel-hydrobromsaures Quecksilberoxyd	145
Doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd	145
Bromsaures Quecksilberoxyd	146
Schwefel-Brom-Quecksilber	146
Doppelt-hydrobromsaures — Einfach-hydrojodsaures Quecksilberoxyd	149
Dreiviertel-hydrobromsaures — Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	150
Doppelt-hydrobromsaures — Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	150

Digitized by Google

Seite

Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Ammoniak 151
Quecksilberoxyd-*Brom*-Ammonium 151
Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Chlor-Ammonium 151
Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Kali 152
Zweifach-*Brom*-Quecksilber-Kalium 152
Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Kali 153
Einfach-*Brom*-Quecksilber-Kalium 153
Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali 153
Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali 154
Zweifach-Chlor-Quecksilber — *Brom*-Kalium . . 154
Zweifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali 155
Einfach-Chlor-Quecksilber — *Brom*-Kalium . . 155
Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali 154
Dreifach-hydrobroms. Quecksilberoxyd — Natron 156
Zweifach-*Brom*-Quecksilber 156
Zweifach-hydrobroms. Quecksilberoxyd — Natron 156
Einfach-*Brom*-Quecksilber — Natrium 156
Zweifach-hydrobrom-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron . . . 157
Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron 157
Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron 158
Zweifach-Chlor-Quecksilber — *Brom*kalium . . 158
Zweifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron 158
Einfach-*Brom*-Quecksilber — *Brom*natrium . . 159
Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron 159

Digitized by Google

Seite

Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt 161
Chlor-Brom-Quecksilberoxyd — Brombaryum . . 162
Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt 162
Zweifach-Chlor-Quecksilber — Brombaryum . . 162
Zweifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt 136
Einfach-Chlor-Quecksilber—Brombaryum . . . 163
Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Kalk 163
Dreifach - hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Kalk 163
Zweifach-Brom-Quecksilber — Brom-Calcium . 164
Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Kalk 164
Einfach-Brom-Quecksilber — Brom-Calcium . . 164
Dreifach - hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde 164
Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde 165
Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde 165
Silber und Brom 166
Bromsilber 166
Saures hydrobromsaures Silberoxyd 167
Hydrobrom-hydrochlorsaures Silberoxyd . . . 167
Bromsaures Silberoxyd 168
Bromsilber-Ammoniak 168
Hydrobromsaures und Silberoxyd-Ammoniak . . 168
Dreifach - hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt 159
Zweifach-Brom-Quecksilber — Brombaryum . . 160
Einfach-Brom-Quecksilber — Brombaryum . . . 160
Zweifach-hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt 161

Digitized by Google

Seite

Hydrobromsaures Silberoxyd — Kali 168
Hydrobromsaures Silberoxyd — Natron . . . 168
Gold und Brom 168
Bromgold 168
Platin und Brom 169
Bromplatin 169
III. Brom mit organischen Körpern 170
Brom und Stärkmehl 171
*B*rom und Alkohol 171
Hydrobromnaphta 171
*B*rom und Aether 172
*B*ildung von Essignaphta 172
*B*rom und fette Oele 173
*B*rom und ätherische Oele 173
*B*rom und Pech 174
*B*rom und Kampfer 174
Brom-Verkauf 175

Digitized by Google

Seite
168
168
168
168
169
169
170
171
171
171
172
72
75
3
74
75

Die wichtigste Entdeckung, die in neuester Zeit im Gebiete der Chemie gemacht wurde, ist ohnstreitig die des Broms. Die Auffindung eines Körpers, der zwischen Jod und Chlor, die bekanntlich eine so grosse Analogie in ihrem chemischen Verhalten zeigen, das Mittel hält, in einem schon so häufig und genau untersuchten Gegenstande wie das Meerwasser, lässt mit Recht die Entdeckung noch vieler vermuthen, und bei einer aufmerksamen Betrachtung der Elemente möchte man fast mit Bestimmtheit die Stelle bezeichnen, welche mehrere solcher noch zu entdeckenden Körper künftighin einnehmen werden.

Die erste und wichtigste Untersuchung, welche mit einem neuen für einfach zu haltenden Körper vorzunehmen ist, muss darin bestehen, dessen Einfachheit ausser allen Zweifel zu setzen; und in der That erinnert das äussere Ansehen des

Digitized by Google

Broms auf den ersten Blick so sehr an das Chlorjod in maximum, dass es leicht zu begreifen ist, wie viele Chemiker anfänglich dasselbe als aus Chlor und Jod zusammengesetzt vermutheten.

Die triftigsten und entscheidendsten Beweise für die Einfachheit dieses Körpers haben DE LA RIVE d. j. und der Akademiker VOGEL geliefert.

1) Ersterer füllte ein Glasschälchen mit reinem Brom und steckte in dieses die beiden Platindräthe einer voltaischen Säule sehr nahe an einander hinein. Die Nadel im Galvanometer zeigte jedoch nicht die geringste Spur der Ablenkung.

Ein ganz ähnliches Schälchen füllte er nun statt mit Brom mit destillirtem Wasser; es wurde, wie auch schon bekannt, keine Ablenkung wahrgenommen.

Brachte er nun in das Gefäss mit dem destillirten Wasser Brom und that es in den Kreis der Säule, so zeigte sich an den beiden Platindrähten eine sehr reichliche Gasentwickelung, und bei einer sorgfältigen Untersuchung zeigte sich, dass das am positiven Pole Sauerstoffgas und das am negativen Pole Wasserstoffgas genau in doppelter Menge war; es war folglich blos Wasser zersetzt worden.

Digitized by Google

2) Man weiss, dass das Stärkmehl ein vortreffliches Reagens auf Jod ist. So wie nun diese Substanz der Stärkmehllösung eine blaue Farbe ertheilt, eben so geben einige Tropfen Brom der Lösung eine schöne orangengelbe. In eine durch Jod blaugefärbte Stärkmehllösung brachte er nun einige Tropfen Brom, und erhielt dadurch eine Verbindung, die dem Amylum zwei verschiedene Farben gab, eine bräunliche und eine gelbliche. Setzte er nun diese in Stärkmehllösung gebrachte Verbindungen von Brom und Jod der Wirkung der Säule aus, so sah man sogleich am negativen Pole die Lösung eine schöne blaue Farbe annehmen und dadurch die Gegenwart von Jod andeuten, hingegen am positiven Pole, wohin sich das Brom zu begeben schien, eine Orangenfarbe. Es folgt daraus, dass die kleinste Menge von Brom oder Jod, die sich im Zustande der Verbindung in der Lösung befindet, dadurch angezeigt wird. Wenn also das Brom eine Verbindung wäre, die Jod enthielt, so müsste, wenn man eine Lösung von Brom und Stärkmehl in den Kreis der Säule brächte, das Jod sich um einen der Pole ansammeln und eine blaue Farbe zu Wege bringen. Allein obgleich er die Säule

sehr lange Zeit hindurch auf die Lösung wirken liess, wurde er weder an dem einen noch an dem andern Pole irgend eine Aenderung in der Farbe gewahr, sondern nur eine Wasserzersetzung. Ganz dasselbe Verhalten zeigt auch Jod in der Säule; wogegen bei Chlor, in Wasser gelöst, kein Wasserstoffgas entwickelt wird, weil das Chlor, indem es eine grössere Verwandtschaft zu den Basen hat als das Jod und Brom, sich sogleich mit dem Wasserstoff verbindet und Chlorwasserstoffsäure bildet, die aufgelöst bleibt.

So fand Vogel, dass, wenn man trockenes Chlorgas in ebenfalls trockenes Jod streichen lässt, letzteres sich nach und nach zu einer dunkel-orangengelben Flüssigkeit auflöst, welche in Geruch und Farbe, Auflöslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether, von dem Brom fast gar nicht verschieden ist. Dagegen finden folgende Unterschiede statt: die schwefelige Säure, so wie die Schwefelwasserstoffsäure, färben das Chlorjod sogleich braunschwarz und es fällt Jod nieder. Durch die beiden eben angeführten Säuren wird hingegen das Brom ganz entfärbt und farblos wie Wasser. Auch die Kalilösung, das Ammoniak und das Barytwasser schlagen aus dem

Chlorjod eine beträchtliche Menge Jod nieder; dahingegen diese sämmtlichen Alkalien das Brom gänzlich entfärben.

Auch ist klar, dass, wenn das Brom eine Verbindung von Chlor und Jod wäre, durch wässerige Alkalien jodsaure und salzsaure Salze gebildet werden müssten. Glüht man aber das sauerstoffsaure Salz, welches sogleich niederfällt, wenn man eine conzentrirte Kalilösung mit Brom zusammenbringt, und behandelt es hierauf mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man ganz denselben Körper, den man erhält, wenn man das wasserstoffsaure Salz, welches gelöst bleibt, zur Trockne abdampft und mit Vitriolöl und Braunstein behandelt.

Diese wenigen Versuche zeigen hinlänglich, dass das Brom ein einfacher Körper ist. Es nimmt seine Stelle genau zwischen Jod und Chlor ein*), und gehört folglich zur Klasse der einfachen Salzbilder, d. h. zu der Klasse der Metalloiden, die

1) das Vermögen besitzen, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ihre Affinitäten zu den meisten Körpern mit ausgezeichneter Energie

*) Brom wird nämlich aus seinen sämmtlichen Verbindungen durch Chlor ausgeschieden, wogegen Brom das Jod überall ausscheidet.

Digitized by Google

zu äussern, wogegen die der übrigen Metalloiden erst bei höherer Temperatur wirksam werden;

2) deren Verbindungen mit Wasserstoff nicht nur Säuren sind, sondern auch zu den stärksten Säuren gehören, welche man in der Chemie anwenden kann, und dabei vollkommen in allen Verhältnissen den stärksten unter denjenigen gleichen, in welchen der Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht;

3) deren Verbindung mit einem Metalle ein Salz darstellt, ohne dass Sauerstoff mit in die Verbindung eingeht. Wegen dieser Eigenschaft, die ihren Hauptcharakter ausmacht, haben sie den Namen Salzbilder (*Corpora halogenia*) erhalten*).

*) Berzelius Lehrbuch der Chemie. 3te Aufl. S. 261 — 262.

Digitized by Google

Brom.

Balard Untersuchungen über das Brom und dessen verschiedene Verbindungen. *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXII. 337. *Poggendorf Ann.* VIII. 114. 319. 461. *Schweigger J.* XLVIII. 61. *Kastners Archiv* IX. 231. *Buchners Repert.* XXIV. 25.

Schweigger Nachschrift zu Balards Abhandlung über das Brom. *Schweigg. J.* XLVIII. 127.

Just. Liebig Ueber das Brom und mehrere seiner Verbindungen. *Ibid.* XLVIII. 106. Nachträgliche Bemerkungen über das Brom und Bromkalium, *ib.* XLIX. 102.

Serullas Ueber das Brom und mehrere seiner Verbindungen. Bromwasserstoffäther, Bromcyan, Bromkohlenwasserstoff und starres Brom. *Ann. de chim. et de phys. T.* XXXIV. 95. *Pogg. Ann.* IX. 338. Ueber Bromselen. *Ann. de chim. et de phys.* XXXV. 349. *Pogg. l. c.* X. 622. *Kastner Arch.* XI. 387. Bromarsenik, Bromwismuth, Bromantimon, Oxybromüre *Ann. de ch. et de phys.* XXXVIII. 318. *Pogg.* XIV. 111.

Kastner Ueber das Verhalten des Broms in der voltaischen Säule. *Dessen Archiv* IX. 383.

Vogel Verhalten des Broms zum Chlorjod. *Kastners Archiv* X. 419.

Wurzer Ueber einige Verhältnisse des Broms. *Kastn. Archiv* X. 390.

de la Rive Ueber die Eigenschaften des Broms. *Ann. de chim. et de phys.* XXXV. 160. *Pogg. Ann.* X. 307. *Kastner* XI. 387.

Hermann Darstellung des Broms ohne Anwendung von Aether. *Schweigg.* XLIX. 102. *Pogg. Ann.* XIII. 175.

Desfosses Darstellung des Broms. *Journ. de chim. med.* III. 256. *Schweigg.* XL. 109. *Pogg.* X. 307. *Buchners Repert.*

Lampadius Bromgold. *Schweigg.* L. 377.

Löwig Darstellung des Broms und merkwürdige Zersetzung des Aethers. *Geigers Magaz.* 1827. *Novemb.* Ueber Bromhydrat, Bromquecksilber. *ib.* 1828 *Juli.*

Digitized by Google

Ueber den Gehalt von Brom in der Kreuznacher Salzlauge. *Repertorium* XXVII. 442. Widerlegung der Hermannschen Angabe: dass Brommagnium nicht durch Schwefelsäure zersetzt werde. Ueber Hydrobromsäure, Bromantimon; über ein Doppelsalz von Brommagnium mit Bromkalium. *Buchn. Repert.* XXIX. 261. *Bromanzeigen. Poggend.* IX. 360. XI. 171. *Schweigg.* LI. 253.

Ueber das Vorkommen des Broms *s. Schweigg.* XLIX. 253. MEISSNER *ib.* XLVIII. 188. FROMMHERZ *ib.* XLVIII. 252. HERMBSTÆDT *ib.* 256. *Pogg.* VIII. 475. GMELIN *Pogg.* IX. 177. LIEBIG *Kastners Archiv* IX. 256. VOGEL *Kastn.* IX. 378. KASTNER *ib.* 383. Derselbe *ib.* XI. 256. FICINUS *ib.* X. 61. STROMEYER *ib.* X. 117. WÖHLER *Pogg.* X. 309. HERMBSTÆDT *ib.* X. 627. JONAS *Brandes Archiv* XXI. 45. BRANDES *ib.* XX. 145. GÖBEL *ib.* XIX. 268. *ibid* XX. 148. ASCHOFF *ib.* XX. 148. GEIGER *Geiger Mag.* XVI. 207. XVII. 57. WALCHNER *ib.* XVII. 56. MEISSNER *Berl. Jahrb.* 2827. XXIX. *Jahrg.* I. *Abtheil. S.* 102. HOLLUNDER *Kastners Archiv* XII. 252. KARSTEN *Schweigg.* XLIX. 490. DESFOSSES *ib.* L. 109. *ib.* XLVIII. 128. BALARD *ib.* XLVIII. 102. COCHLER *Kastners Archiv* XIII. 336.

Geschichte. **Das Brom wurde im Jahr 1826 von BALARD in Montpellier entdeckt. Die Erscheinung, dass, wenn er die Lauge von jodhaltiger Fucus-Asche mit wässrigem Chlor behandelte, nach Hinzufügung von Stärkmehl nicht nur eine blaue, sondern auch oberhalb derselben sich eine orangengelbe Zone bildete, gab die Veranlassung zur Entdeckung dieses merkwürdigen Körpers. BALARD lehrte zugleich viele seiner Verbindungen kennen, wie er überhaupt diesen Gegenstand am durchgreifendsten untersucht hat.**

Digitized by Google

Ausser Balard haben sich vorzüglich Serullas und Liebig mit Untersuchungen über das Brom und dessen Verbindungen beschäftigt. Die Verbindungen mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff Cyan, Selen ꝛc. untersuchte namentlich Serullas.

Vorkommen. Kaum war Balards Entdekkung bekannt, als das Brom überall, wo man es mit Grund vermuthen konnte, nachgewiesen wurde. Liebig war der Erste, der es ausser dem Meerwasser und den in demselben vorkommenden Pflanzen und Thieren, aus der Soole zu Kreuznach geschieden hat. In Gestalt von hydrobromsaurer Magnesia und hydrobromsaurem Natron fand es Balard im Meerwasser und in Meerpflanzen, so wie in einigen Seethieren (*janthina violacea*). Meissner fand es in der Salzsoole zu Halle. Frommherz in mehreren badischen Salinen, wie bei Dürrheim, Schwenningen, Rappenau, Wimpfen, Offenau, Jaxtfeld. Hermbstædt und Gmelin im Wasser des todten Meeres. Vogel in der Saline Rosenheim. Kastner in der Soole zu Ludwigshall so wie auch im Ostseewasser. Ficinus in der Ragozyquelle zu Kissingen. Stromeyer in den Soolen von Lüneburg, Pyrmont, Salz der Helden, Sülbeck und im Nordseewasser. Wöhler im Ostseewasser. Hermbstædt im Meerschwamm und in Schwammsteinen als hydrobromsaurer Kalk. Jonas gleichfalls in Meerschwämmen. Brandes in der Salzsoole zu Salzuffeln. Aschoff in der Saline zu Nehme bei

Minden, Geiger in der Salzsoole zu Rappenau. Walchner in der Dürrheimer Soole. Meissner in den Salzsoolen zu Halle, Kösen, Dürrenberg und Capo d'Istria, Hollunder in Zinkerzen. Karsten in der Saline Werl. Desfosses in den Salinen von Salins. Auch in dem Wasser der Kochsalz führenden Sümpfe in der Ebene Aren, Cochler in dem schlesischen Kadmium.

In den meisten Soolen kommt es jedoch in so geringer Menge vor, dass dessen Ausscheidung im Grossen unmöglich ist. Am meisten mag es unter den jetzt bekannten Fundorten in der Kreuznacher Saline enthalten seyn. Liebig erhielt aus dreisig Pfund Mutterlauge drei Viertel Unzen Brom und einen Gran Jod.*)

Darstellung. †) Die Ausscheidung des Broms aus den verschiedenen Mutterlaugen der Salzsoolen gründet sich auf die grössere Affini-

---

†) Um zu erfahren, ob ein Mineral-Wasser Brom enthalte, dampfe man das Wasser ab, und lasse den grössten Theil der darin befindlichen Salze herauskrystallisiren. Die übrig bleibende Flüssigkeit wird vorsichtig von de Krystallen durch Filtration und Abwaschen derselben getrennt, und in ein enges Cylinderglas gebracht. In dieselbe tropfe man nun conzentrirtes wässeriges Chlor. Es zeigt sich sogleich eine oragengelbe Farbe, die durch ferneres Hinzufügen von Chlor, immer intensiver wird. Hat die Lauge einen gewissen Grad von Färbung erlangt, so nimmt sie wieder ab, und verschwindet zuletzt vollständig. Nur muss man mit Hinzutropfen des Chlors höchst vorsichtig verfahren, um nicht sogleich die ganze Reaction wieder zu zerstören. Dass ürigens die Lauge

*) Annal. de chimie et de Ph. xxxii. 331. xxxi. 355.

Digitized by Google

tät des Chlors zu den Körpern, mit welchen das Brom verbunden in den Soolen ist, und zerfällt im Wesentlichen in zwei Hauptmethoden. 1) Man entwickelt das Chlor ausserhalb der Lauge mittelst Braunstein, Kochsalz und Vitriolöl, und leitet es in dieselbe, oder 2) man entwickelt das Chlor sogleich in der Lauge, entweder durch Braunstein und Schwefelsäure (in sofern die Lauge salzsaure Salze und keine Kalksalze enthält), oder durch Braunstein und Salzsäure.

Nach Balard. Man leitet in die nach Auskrystallisirung zurückbleibende Mutterlauge Chlorgas (jedoch mit der Vorsicht, dass man es nicht in zu grossem Verhältnisse hinzusetzt, indem man sonst durch sich bildendes Chlorbrom Verlust an Brom erleidet), wodurch sie eine röthliche Farbe erhält. Das ausgeschiedene Brom wird nun entweder abdestillirt und in einer kalt gehaltenen

---

nicht durch organische Materie gefärbt seyn darf, versteht sich von selbst.

Ist zugleich Jod in der Flüssigkeit, so ändere man dieses Verfahren dahin ab, dass man der durch Eindampfen erhaltenen Lauge etwas Stärkmehl zufüge, und so lange wässeriges Chlor hinzusetze, als noch blaue Färbung vorhanden ist. Es tritt bei gehöriger Vorsicht ein Moment ein, in welchem die Flüssigkeit wieder ganz farblos wird, und bringt man sodann noch einen Tropfen mehr hinzu, so zeigt sich augenblicklich gelbe Färbung, also Reaction auf Brom. Weiss man wieviel Chlorlösung nöthig ist, um eine bestimmte Menge Bromkalium zu entfärben, so lässt sich hiernach leicht die Menge des in dem zu untersuchenden Wasser enthaltenen Broms bestimmen.

Digitized by Google

Vorlage aufgesammelt, wobei jedoch immer eine kleine Menge Bromkohlenwasserstoff oder auch bisweilen Bromkohlenstoff durch Einwirkung des Broms auf organische Materie, welche die Lauge enthält, mit übergeht, oder man schüttelt die Flüssigkeit mit Schwefeläther, welcher das Brom aufnimmt und sich nach einiger Zeit mit schön hyacinthrother Farbe abscheidet. Die ätherische Bromlösung wird durch einen Scheidetrichter abgenommen und die Mutterlauge wiederholt so lange mit Aether geschüttelt, bis sich derselbe wieder farblos ausscheidet. Wird dieser Aether hierauf mit einer Auflösung von kaustischem Kali geschüttelt, so entzieht dieses dem Aether das Brom, der wiederum zur Auflösung von Brom aus neuen Portionen mit Chlor behandelter Mutterlauge dienen kann. Die erhaltene Kalilösung enthält nun ein Gemenge von bromsaurem und hydrobromsaurem Kali; man dampft sie zur Trockne ab und glüht die erhaltene Salzmasse. (Das Glühen muss nothwendig statt finden, weil das Brom gleich zersetzend auf den Aether einwirkt und ausser Hydrobromsäure, Bromkohlenwasserstoff erzeugt, welcher letztere durch Glühen wieder zerstört werden muss. Löwig.) Die geschmolzene Salzmasse wird nun gepulvert mit Braunstein gemengt (auf 1 Theil Salz $^1/_3$ Braunstein) und mit fast gleicher Menge Vitriolöl, die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt wurde, in einer kleinen tubulirten Retorte mit schma-

Digitized by Google

lem Halse, dessen Mündung unter die Oberfläche des in der Vorlage enthaltenen kalten Wassers taucht, übergossen. Beim Erhitzen der Masse entwickeln sich feuerrothe Dämpfe von Brom, welche sich im Retortenhals grösstentheils condensiren, und in das Wasser herabfliessen. Das Brom, welches in Dampfgestalt übergeht, löst sich in dem Wasser auf. Dasjenige, welches sich in dem Halse der Retorte zu Tropfen verdichtet, fällt seines grossen spezifischen Gewichts wegen auf den Boden des Gefässes hinab; und da das überstehende Wasser bald mit Brom gesättigt ist, so wird es hievon nicht weiter angegriffen und man verliert hierdurch weniger, als wenn es bei seiner Flüchtigkeit mit der Luft in Berührung kommt. Um es völlig wasserfrei und rein zu erhalten, destillirt man es nochmals über Chlorcalcium in einem kleinen Destillations-Apparat, dessen Vorlage stark abgekühlt wird.

Balard hat auf diese Weise ansehnliche Mengen von Brom aus der Mutterlauge von Varecsoda, welche zur Darstellung des Jods angewandt wird, abgeschieden. Wollte er das Brom aus Substanzen darstellen, welche, wie in diesem Falle, sogleich Jod enthielten, so schlug er das Jod erst durch ein Kupfersalz nieder, schied das unlösliche Jodkupfer durch Filtriren ab, verdunstete die Flüssigkeit und behandelte den Rückstand mit Schwefelsäure und Braunstein wie oben.

Digitized by Google

Nach Desfosses. Man kocht die Mutterlauge mit etwa $^1/_6$tel ihres Gewichts Kalk, welcher vorher gelöscht und mit Wasser zu einem Brei verdünnt ist. Die von der gefällten Magnesia abgegossene Flüssigkeit wird in einem eisernen Kessel abgedampft, bis dass das sich zu Boden setzende Salz, welches mit einem Schaumlöffel von Zeit zu Zeit heraus genommen wird, anfängt scharf bitter zu werden. In diesem Zeitpunkt ist die Mutterlauge auf $^1/_{10}$tel ihres Volumens zurückgeführt. Man bringt sie jetzt mit etwas Braunstein und Salzsäure in eine Retorte, fügt an diese eine Röhre, die in ein langes und enges Glas mündet, welches Wasser enthält und mit Eis umgeben ist. Bei anfangendem Erhitzen bilden sich röthliche Dämpfe, welche bis zum Kochen der Flüssigkeit sich verstärken; einige Minuten später sind sie verschwunden, und die Operation ist beendigt. Aus 30 Pfund Mutterlauge von der Saline zu Salins erhielt Desfosses 1 Drachme Brom.

Dieses Verfahren habe ich dahin abgeändert, dass ich die Mutterlauge nach dem Kochen mit Kalk noch durch schwefelsaures Natron zersetze, und das Kochsalz heraus krystallisire. Ich war im Stande die Kreuznacher Lauge so weit zu concentriren, dass ich aus 30 Pfund Mutterlauge 20 Unzen Brom erhielt.

Nach Hermann. 30 Pfund Mutterlauge des Brom haltenden Salzwassers werden mit 6 Unzen

Digitized by Google

fein gepulvertem Braunstein vermischt, und diesem Gemisch 8 Unzen mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die Retorte wird in eine Kapelle gebracht, eine Vorlage angefügt und angekittet, welche 8 Unz. in Wasser aufgelöstes Aetzkali enthält, und zwar so, dass die Mündung der Retorte mit der Aetzkalilauge in Berührung kommt. Die Vorlage wird mit einem Sicherheitsrohr versehen, welches mit einem Theil der besagten Aetzkalilauge gesperrt ist. Sobald die Retorte erwärmt wird, wird sie mit schönen rothen Dämpfen angefüllt, welche sich bei fortgesetzter Destillation mit der vorgeschlagenen Kalilauge verbinden. Die Kalilauge, welche neben bromwasserstoffsaurem und bromsaurem Kali zugleich chlorwasserstoffsaures Kali enthält, wird abgeraucht und das trockne Salz mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt. Dass sich immer viel Chlorbrom bilden muss, ist leicht einzusehen.

Vor Kurzem hat Hermann eine Modification dieses Verfahrens angegeben, wodurch die Abscheidung des Broms sehr erleichtert wird, und darin besteht, dass die hydrobromsaure Bittererde, als welche sich das Brom in der angewandten Mutterlauge befindet, erst dann durch Vitriolöl zerlegt wird, wenn zugleich Braunstein vorhanden ist. Er zerlegt daher vor der Anwendung des Braunsteins die Mutterlauge durch Schwefelsäure, trennt die gebildete schwefelsaure Salze durch Krystallisation, und behandelt nun

Digitized by Google

erst die Mutterlauge mit Schwefelsäure und Braunstein.

Obgleich nach diesem Verfahren Brom mit Vortheil dargestellt werden kann, so hat doch Hermann Unrecht, wenn er glaubt, dass sich sein Verfahren auf den Umstand gründe, dass hydrobromsaure Magnesia nicht durch Schwefelsäure zersetzt werde*). Hermann wendet nicht einmal so viel Schwefelsäure an, als hinreichend ist, um die salzsauren Salze vollständig zu zersetzen, wesshalb er später noch Schwefelsäure hinzufügt und Chlor entwickelt, welches das Brom ausscheidet. Sein Verfahren gründet sich daher auf den Umstand, dass die salzsauren Salze leichter von der Schwefelsäure zersetzt werden, als die hydrobromsaure Bittererde, und dass letztere von der ausgeschiedenen Salzsäure keine Aenderung erleidet, und blos dann von ihr zersetzt wird, wenn zugleich Braunstein vorhanden ist.†)

†) Eine ziemlich concentrirte Lösung hydrobromsaurer Bittererde, welche durch Sättigen der Hydrobromsäure mit Bittererde erhalten wurde, wurde in einer kleinen tubulirten Retorte zuerst für sich im Wasserbade eine Zeit lang destillirt, um zu erfahren, ob dieselbe nicht schon bei dieser Temperatur Hydrobromsäure fahren lasse. Das erhaltene Destillat zeigte jedoch keine Spur von Säure; nun wurde durch den Tubulus etwas verdünnte Schwefelsäure eingelassen, worauf sich augenblicklich Hydrobromsäure entwickelte. Es wurde hierauf der Inhalt in der Retorte auf offenem Feuer in lebhaftes Kochen gebracht und mit der Destillation so lange fortgefahren, als noch Säure übergieng. Der Rückstand

*) Sieh. Pogg. Annal. XIII. 175.

Digitized by Google

Nach Löwig. Um das Brom aus der Kreuznacher Soole abzuscheiden, fand ich folgende Methode am vortheilhaftesten: Die Mutterlauge wird in grossen eisernen Kesseln bis auf den dritten Theil eingedampft und zur Krystallisation einige Tage stehen gelassen. Der noch flüssige Theil wird abgegossen, mit Wasser verdünnt

---

in der Retorte liess nach dem Erkalten schwefelsaure Magnesia herauskrystallisiren und mittelst salpetersaurem Silberoxyd konnte blos eine höchst unbedeutende Menge Brom nachgewiesen werden. Bringt man jedoch trocknes Brommagnium oder auch eine sehr conzentrirte Lösung davon mit conzentrirter Schwefelsäure zusammen, so wird augenblicklich Brom frei.

Um zu untersuchen, wie sich die Mutterlauge gegen Schwefelsäure verhalte, wurde aus derselben mittelst Krystallisation der grösste Theil salzsaurer Kalk entfernt; die so erhaltene Lauge wurde durch Glaubersalz zersetzt, aus der vom Gypse getrennten Flüssigkeit das salzsaure Natron grösstentheils herauskrystallisirt, und die hierdurch erhaltene Mutterlauge mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Das Destillat, welches nach Hermann (insofern hydrobromsaure Bittererde als welche das Brom auch in der Kreuznacher Soole vorkommt, nicht durch Schwefelsäure zersetzt wird) blos Salzsäure enthalten durfte, wurde mit Kalk gesättigt und mit etwas Salzsäure und Braunstein in einer passenden Vorrichtung destillirt. 3 Pfund so conzentrirter Lauge gaben 6 Unzen Brom. Merkwürdig ist, dass bei einer gewissen Verdünnung der Lauge blos so lange Chlor gebildet wird, als noch Brom unausgeschieden vorhanden ist. Denn wie alles Brom entwickelt ist, destillirt reine Salzsäure über, selbst bei grossem Ueberschuss von Braunstein. Es scheint daher die Zersetzung des Brommagniums durch prädisponirende Affinität bewerkstelligt zu werden.

Digitized by Google

und so lange Schwefelsäure hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird colirt, der Rückstand ausgepresst und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Die trockne Masse wird in gleichen Theilen Wasser aufgelöst, wobei noch eine grosse Menge Gyps zurückbleibt, und mit Braunstein und Salzsäure destillirt. Braunstein und Salzsäure können im Ueberschuss angewandt werden, indem man keinen Verlust durch sich bildendes Chlorbrom zu befürchten hat.

Eigenschaften. Das Brom in Masse und bei reflectirtem Lichte betrachtet, erscheint als eine dunkelrothe, fast schwarze, höchst dünnflüssige Flüssigkeit, und als hyazinthrothe in dünnen Schichten gegen das Licht gehalten. Es hat einen höchst starken, unangenehmen, durchdringenden Geruch, daher auch sein Namen Brom (von βρομός übelriechend), der äusserst hartnäckig an den Gegenständen haftet, die mit demselben in Berührung kommen, der im verdünnten Zustande einige Aehnlichkeit mit Blausäure hat; im conzentrirten Zustande aber an das Chloroxyd erinnert, nur stärker ist. Die Athmungswerkzeuge werden jedoch lange nicht so heftig davon afficirt als von Chlorgas, und im verdünnten Zustande lässt es sich ohne Beschwerlichkeit einathmen. Ich habe wenigstens während anderthalb Jahren, seit welcher Zeit ich

Digitized by Google

fast täglich mit dem Brom in Berührung bin, keine nachtheilige Wirkung wahrgenommen, obschon ich immer unmaskirt das Einfüllen etc. besorge. Nur wenn ich zufällig eine etwas grosse Menge einathme, fühle ich heftige Beklemmung, Husten, dabei geht der Puls sehr voll, aber nicht geschwinder wie gewöhnlich. Die Schleimsekretionen werden bedeutend vermehrt, es erfolgt Schwindel, öfters Bluten der Nase, zuletzt bleibt Kopfweh zurück. Alle Zufälle sind in 4 — 6 Stunden verschwunden. Ammoniakgas, auch Dämpfe von Weingeist, linderten die Zufälle meistentheils. Auf hydrothionsaures Gas mit Luft eingeathmet konnte ich jedoch nie Erleichterung wahrnehmen. (Es wäre desshalb dem Chlor als Räucherungsmittel vorzuziehen, man dürfte nur auf einem Schälchen einige Tropfen verdunsten lassen.) Es schmeckt sehr stark, eigenthümlich zusammenschrumpfend, brennend und widrig. Es greift organische Substanzen, Holz, Kork u. s. w., besonders die Haut an, die es sehr stark gelb färbt; die Farbe welche weniger intensiv als bei Jod ist, geht jedoch nach kurzer Zeit in braun über, verschwindet nur mit Zerstörung der Epidermis, und erregt heftiges Jucken und Brennen. Kommt eine etwas grosse Menge Brom auf einmal mit der Haut in Berührung, so durchfrisst es dieselbe sogleich, greift die Muskeln an und bewirkt heftige Entzündung.

Digitized by Google

Ein Tropfen einem Vogel in den Schnabel gebracht, reicht hin, denselben zu tödten. Es besitzt, nach Balard, ein spezifisches Gewicht von 2,966. Nach meiner mit grossen Parthien vorgenommenen Wägung bei + 15° C. 2,98 — 2,99. Es röthet nicht Lackmus, entfärbt es aber fast eben so schnell, wie Chlor. Es erstarrt nach Balard noch nicht bei — 18° C. Nach Serullas zwischen — 18° — 20° C. Nach Liebig bei — 25°. Ich fand den Gefrierpunkt immer constant bei — 19° C. höchstens 20° C. Es wird hiebei zu einer festen krystallinischen, im Bruche blättrigen Masse, die an manchen Stellen ein bleygraues metallisches Ansehen besitzt. Selbst bei — 12° bleibt noch ein grosser Theil davon fest. Liebig. Es ist sehr flüchtig, verdunstet stark an der Luft, kocht bei + 47° C. (nach meinen Versuchen bei + 45° C.), und bildet ein Gas, das die Farbe der salpetrichten Säure hat, und dessen spezifisches Gewicht etwas über 5,0 ist. Balard. Die Dämpfe des Broms vermögen die Verbrennung nicht zu unterhalten. Eine angezündete Kerze verlöscht darin bald. Vor dem Verlöschen aber brennt sie mit einer an der Basis grünen und an dem obern Theile röthlichen Flamme, gerade wie beim Chlorgas. Balard. Es ist Nichtleiter der Elektrizität. de la Rive. Bromwasser, den Polen einer mäsig starken galvanischen Säule ausgesetzt, conzentrirt sich in dem, den

Digitized by Google

Platindraht des positiven Pols umgebenden, Flüssigkeits-Antheil, und seine hier Statt findende und am entgegengesetzten Pole mangelnde Anwesenheit, giebt sich durch den Geruch (? Lg.) deutlich zu erkennen. Kastner. Es zerstört organische Gerüche und ohne Zweifel auch Ansteckungsstoffe. In Schwefelsäure sinkt es unter und kann deshalb in offenen Gefässen recht gut unter derselben aufbewahrt werden. Sein Atom Gewicht beträgt nach Liebigs Wägung 75,288, Wasserstoff = 1, und 94,110, Sauerstoff = 10. Ich fand dasselbe 75,76, Wasserstoff = 1 als Mitte von 3 sehr unbedeutend von einander abweichenden Versuchen.†)

Verbindungen des Broms.*)

Brom mit nichtmetallischen Körpern.

Brom und Wasser.

A. *Bromhydrat.* Es bildet sich 1) Durch Zusammenbringen von viel Brom mit wenig Wasser und Aussetzen des Gemenges einer Temperatur

†) Ich löste eine genau gewogene Menge vollkommen reines Silber in einem kleinen tarirten Gläschen in Salpetersäure auf, und fügte so lange Hydrobromsäure hinzu, als noch Bromsilber gefällt wurde; verdampfte

*) Ich befolge nun genau die Ordnung die man in L. Gmelins Chemie 3te Auflage findet; auch in der Darstellung nahm ich mir dieses Werk zum Muster.

Digitized by Google

von 0° C. 2) Durch Hindurchleiten von Bromdämpfen durch eine mit Wasser befeuchtete Glasröhre schon bei + 4 bis 5° C. Nach der ersten Methode erhält man schöne, an Farbe ganz dem Anderthalbcyaneisenkalium ähnliche Krystalle von regelmässig octaedrischer Form. Nach 2) bildet es eine krystallinische blättrige Masse, welche die Wandungen der Glasröhre überzieht ohne bestimmte Krystallform.

Zwanzig Gran bei — 5° durch Pressen zwischen Druckpapier und Aussetzen an die Luft getrokneter Krystalle, wurden, nach vorhergegangenem Sättigen mittelst chlorfreiem Natron, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Präzipitat, mit Salpetersäure behandelt, ausgelaugt und in einem tarirten Gläschen bis zum Schmelzen erhitzt gab 13,4 Gran Bromsilber. Diese entsprechen 9,1 Gran Brom. Es waren daher 10,9 Gran Wasser in diesen 20 Gran Hydrat enthalten. Hieraus ergiebt sich nun folgende Zusammensetzung:

	M. G.			Löwig.
Brom	1	75,76	43,5	45,5
Wasser	10	90,00	56,7	54,5
Bromhydrat	1	165,76	100,0	100,0

nun in demselben die freie Säure, erhitzte es zuletzt bis zum Glühen und wog es noch warm. Ich hatte auf diese Weise durch Filtration ꝛc. nicht den geringsten Verlust zu befürchten.

Digitized by Google

Die Verbindung bleibt bis + 15° C. unverändert; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich in sich abscheidendes Brom und in Bromwasser. Setzt man beide Schichten einer Temperatur von 0 aus, so vereinigen sie sich wieder zu krystallisirtem Hydrate. In seinen übrigen Verhältnissen kommt das Hydrat vollkommen mit dem freien Brom überein.

B. *Wässriges Brom. Bromwasser.* 100 Theile Wasser nehmen bei + 15° C. 3 Theile Brom auf. Das Wasser erhält dadurch eine intensiv rothe Farbe. Das Bromwasser zeigt ganz den Geruch des freien Broms, schmeckt sehr herb, ohne sauer zu seyn. Bei einer Temperatur von — 20° bleibt es unverändert, und auch bei noch stärkerer Abkühlung bildet sich kein Bromhydrat. Durch gelindes Erhitzen, selbst schon durch offenes Stehen in der Luft, verdunstet das Brom vollständig, und die zurückbleibende Flüssigkeit zeigt keine sauren Eigenschaften. Nach mehreren Wochen jedoch bildet sich im Bromwasser Bromwasserstoffsäure unter Entwicklung von Sauerstoffgas; besonders schnell geht die Wasserzersetzung im Sonnenlichte vor sich. Dass sich keine Bromsäure bildet, ergiebt sich daraus, weil aus der Flüssigkeit, aus welcher man durch gelindes Erwärmen das noch vorhandene freie Brom verjagt hat, durch salpetersaures Silberoxyd blos Bromsilber und kein bromsaures Silberoxyd gefällt wird.

Digitized by Google

Brom und Sauerstoff.

Brom kann eben so wenig wie Chlor und Jod direkt mit dem Sauerstoff verbunden werden. Die Affinität beider Körper ist so gering, dass sie bei keiner Temperatur auf einander wirken. Es konnte bis jetzt blos eine Verbindung von Brom und Sauerstoff dargestellt werden, und zwar jene, welche der Chlorsäure und Jodsäure proportional ist.

Bromsäure.

Die Bromsäure *bildet* sich: 1) beim Zusammenbringen des Goldoxyds mit Brom, wobei sich metallisches Gold abscheidet, während bromsaures Goldoxyd gebildet wird; — 2) durch Zusammenbringen des Quecksilberoxyds mit Brom. Es bildet sich bromsaures Quecksilberoxyd und Einfach Bromquecksilber. Um letzteres von ersterem zu trennen, kann man sich mit Vortheil des Alkohols bedienen, in welchem bromsaures Quecksilberoxyd nur höchst wenig löslich ist †); — 3) Brom mit wässrigen Alkalien zusammengebracht, zersetzt das Wasser und bildet mit den Bestandtheilen desselben Bromsäure und Hydrobromsäure, weil die Affinität der Alkalien zu den

†) Gelbes Bleioxyd und Menning mit Brom und Wasser digerirt, verwandeln sich in Bromblei und braunes Oxyd, ohne Bildung von Bromsäure.

Digitized by Google

beiden Säuren des Broms deren Bildung veranlasst. Hierbei verbinden sich 5 M. G. Sauerstoff mit 1 M. G. Brom, und bilden Bromsäure, während sich 5 M. G. Wasserstoff mit 5 M. G. Brom zu Hydrobromsäure vereinigen, und sich folglich aus 5 M. G. Wasser 1 M. G. Bromsäure und 5 M. G. Hydrobromsäure erzeugen; — 4) Chlorbrom löst sich ohne Zersetzung in Wasser auf, und es erfolgt erst nach langer Zeit, schneller in den Sonnenstrahlen, Bildung von Bromsäure und Salzsäure; diese Bildung erfolgt dagegen augenblicklich bei Gegenwart der Alkalien, weil deren prädisponirende Affinität zu der Bromsäure und Salzsäure ihre Bildung veranlasst; und zwar so, dass 5 M. G. Sauerstoff sich mit 1 M. G. Brom vereinigen und 1 M. G. Bromsäure bilden, während 5 M. G. Wasserstoff sich mit 5 M. G. Chlor verbinden und 5 M. G. Salzsäure erzeugen; folglich 1 M. G. bromsaures und 5 M. G. salzsaures Alkali gebildet werden. Balard.

Sie konnte bis jetzt noch nicht in reiner Gestalt dargestellt werden, und man kennt sie nur in Verbindung mit Wasser.

	M. G.		Balard			Maas
Brom	1	75,76	65,44	64,69	Bromgas	1
Sauerstoff	5	40,00	34,56	35,31	Sauerstoffgas	2,5
Bromsäure	1	115,76	100,00	100,00		

Verbindungen. a. *Wässrige Bromsäure.* — *Darstellung.* 1) Man fügt zu einer Auf-

Digitized by Google

lösung von bromsaurem Baryt in Wasser verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen, bis alle Baryterde ausgefällt ist, wobei man genau darauf achten muss, keinen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen. Wird eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder von Schwefelsäure noch Barytwasser getrübt, so dampft man sie bei einer gelinden Wärme ab. Balard. 2) Nach Berzelius Methode Chlorsäure zu bereiten, lässt sich Bromsäure auf folgende Weise darstellen. Man löst bromsaures Kali bis zur vollkommenen Sättigung in kochendem Wasser auf und zersetzt die noch heisse Lösung vollständig durch wässrige saure, flusssaure Kieselerde. Die saure flusssaure Kieselerde verbindet sich mit dem Kali zu einem schwerlöslichen Salze, und setzt die Bromsäure in Freiheit. Es ist rathsam einen Ueberschuss von saurer flusssaurer Kieselerde hinzuzusetzen. Das Ganze wird nach einigem Erhitzen filtrirt, und zum Filtrat so lange bromsaures Kali gefügt, als dieses noch in eine gallertartige Masse verwandelt wird. Man schlägt nun das unzersetzt gebliebene bromsaure Kali durch Weingeist nieder, und lässt diesen bei gelinder Wärme verdampfen.

Eigenschaften. Sie erscheint, nach beiden Methoden erhalten, als eine farblose Flüssigkeit. Durch gelindes Abdampfen kann man den grössten Theil des Wassers entfernen, wodurch sie Syrupsconsistenz erlangt. Versucht man die Säure weiter abzudampfen, so destillirt ein Theil

Digitized by Google

unverändert über, während der andere Theil sich in Brom und Sauerstoffgas zersetzt. Dasselbe scheint bei der Verdunstung dieser Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure Statt zu finden. Ihr Gefrierpunkt ist unbekannt. Die Bromäsure röthet zuerst das Lakmus, bleicht es aber nach einiger Zeit. Sie schmeckt rein sauer, und ist ohne allen Geruch. *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* üben keine chemische Wirkung auf sie aus. Die letztere, wenn sie sehr conzentrirt ist, bewirkt zwar ein Aufbrausen unter Freiwerdung von Sauerstoffgas und Brom; dieser Vorgang rührt aber ohne Zweifel von der hohen Temperatur her, die durch Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Wasser der Bromsäure entsteht; denn diese Erscheinung findet nicht Statt, wenn die Säure verdünnt ist. Die Wasserstoffsäuren so wie die mit Sauerstoff nicht gesättigten Sauerstoffsäuren wirken dagegen sehr heftig auf die Bromsäure. Schwefelige Säure, Hydrothionsäure, Hydrobromsäure, Hydrochlorsäure, so wie Hydrojodsäure zersetzen dieselbe, und bilden Schwefelsäure, Bromschwefel, freies Brom, Chlorbrom und Bromjod. Mit Silbersalzen und salpetersäurem Quecksilberoxydul giebt die Bromsäure weisse Niederschläge. Conzentrirte Auflösungen von Bleisalzen werden ebenfalls von ihr gefällt, aber der Niederschlag löst sich auf Zusatz von wenig Wasser wieder auf, und unterscheidet sich dadurch von demjenigen, welchen die hydrobrom-

Digitized by Google

sauren Salze mit den Auflösungen der Bleisalze hervorbringen. Balard.

b. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie die bromsauren Salze. Sie können erhalten werden: 1) durch so langes Hinzufügen von Brom zu einem in Wasser gelösten Alkali, als noch dessen Farbe verschwindet. Das sich hiebei bildende und sich bei gehöriger Conzentration schon grösstentheils ausscheidende bromsaure Alkali trennt man durch Filtration von dem hydrobromsauren Alkali, und reinigt es von noch anhängendem hydrobromsaurem Salze durch mehrmaliges Umkrystallisiren; — 2) durch Zusammenbringen des Einfach-Chlorbroms mit einem Alkali. Es bildet sich bromsaures und salzsaures Salz, welche durch Krystallisation leicht von einander zu trennen sind. (Vergl. Bildung von Bromsäure 4)) — 3) durch unmittelbares Zusammenbringen von Bromsäure mit einer Salzbasis; — 4) durch Digeriren einiger Metalloxyde (Silberoxyd, Quecksilberoxyd) mit Brom und Wasser, wo sich bromsaures Metalloxyd und Brommetall erzeugt. Sie sind zum Theil krystallisirbar. In der Hitze werden sie sämmtlich zerlegt, und entwickeln entweder 5 M. G. Sauerstoff der Bromsäure und 1 M.G. der Salzbasis, und es bleibt Brommetall (Kali, Natron, viele schwere Metalloxyde, wie Silberoxyd, Queksilberoxyd) oder sie entwickeln 5 M. Gewichte Sauerstoff der Bromsäure und Brom, und werden zu Metalloxyden,

Digitized by Google

(Magnesia, Alaunerde), je nachdem das Metall grössere Affinität gegen Sauerstoff als gegen Brom hat. Die bromsauren Salze verpuffen mit brennbaren Körpern wie Kohle, Schwefel, Antimon, mit heftigem Knalle, der fast noch heftiger als bei den chlorsauren Salzen ist, sowohl durch Erhitzung als auch durch den Stoss; weil der an das Brom nur schwach gebundene Sauerstoff mit den brennbaren Körpern innigere Verbindungen eingeht. Die mit brennbaren Körpern gemengten bromsauren Salze entzünden sich zum Theil durch Schwefelsäure, ohne Zweifel weil durch dieselbe die Bromsäure des bromsauren Salzes in Brom und Sauerstoffgas getrennt wird, welches letztere sodann sich mit grosser Energie mit den brennbaren Körpern verbindet. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kleesäure, Essigsäure ꝛc. zersetzen die bromsauren Salze schon bei ganz gelinder Wärme, wobei dieselben vollständig in schwefelsaure, salpetersaure, phosphorsaure ꝛc. Salze und in Sauerstoffgas und Brom zerfallen. Wegen der gelinden Wärme, bei welcher diese Zersetzung von Statten geht, lässt sich das Sauerstoffgas fast ganz frei von Brom auffangen. Mit Hydrobromsäure und Salzsäure entwickeln die bromsauren Salze blos Brom ohne Sauerstoffgas. Mit Silbersalzen und Quecksilbersalzen geben sie weisse Niederschläge, ebenso mit conzentrirten Auflösungen von Bleisalzen, welche letztere sich aber

durch Zusatz von mehr Wasser wieder lösen. Auf Pflanzenfarben zeigen sie keine Wirkung.†)

Brom und Wasserstoff.

A. Hydrobromige Säure.

Bromhaltige Hydrobromsäure.

Sie bildet sich: 1) wenn man Bromkalium durch Schwefelsäure zersetzt, und die sich entwickelnden Dämpfe in Wasser auffängt, und 2) durch Schütteln der wässrigen Hydrobromsäure mit Brom. Sie ist nicht für sich bekannt. Die Auflösung besitzt eine sehr dunkle rothe Farbe, riecht nach Brom, besitzt einen eigenthümlichen herben Geschmack. Sie löst Gold auf. Wenn man diese Verbindung erhitzt, so entwickeln sich Bromdämpfe und Hydrobromsäure, und es bleibt eine saure Auflösung zurück, die zwar farblos, aber weniger conzentrirt ist.

---

†) Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, weder eine niedrigere noch höhere Oxydationsstufe des Broms als die eben beschriebene hervorzubringen. Weder durch Zusammenbringen des Chloroxyduls oder Chloroxyds mit Brom, (indem diese beiden Gase nicht die geringste Wirkung weder auf trocknes noch in Wasser zertheiltes Brom zeigen,) noch durch gelinde Destillation des bromsauren Kali's mit Hydrobromsäure oder Vitriolöl, noch durch Auflösen von Brom in Bromsäure, (welche nur so viel wie reines Wasser aufnimmt, und dasselbe schon durch Aussetzen an die Luft wieder fahren lässt) konnte ich eine andere Oxydationsstufe erhalten. Auch nicht nach der Art, nach welcher Mitscherlich (*Pogg.* xi. 162.) jodige Säure darstellte, konnte ich eine dieser Oxydationsstufe entsprechende Brom-Verbindung zu Wege bringen; denn löst man in einer conzentrirten Auflösung von kausti-

Digitized by Google

Die Verbindungen, welche man erhält, wenn man den Auflösungen mehrerer Brommetalle (Bromkalium, Bromnatrium) noch ein M. Gew. Brom hinzufügt, können als hydrobromigsauren Salze angesehen werden. Man kennt diese Verbindungen nur im aufgelösten Zustande. Sie zeichnen sich durch eine dunkelrothe Farbe aus. Durch Kochen verlieren diese Verbindungen ihr 2. M. G. Brom.

B. Hydrobromsäure.

Bromwasserstoffsäure. Acidum Hydrobromicum, findet sich mit Natron und Bittererde verbunden im Seewasser, Seethieren und in den meisten Salzsoolen.

Bildung. Die Bildung von Hydrobromsäure findet unter folgenden Umständen Statt: 1) Bei

---

schem Natron so viel Brom auf bis die Flüssigkeit anfängt sich zu röthen, und lässt diese Auflösung bei einer niedern Temperatur an der Luft verdampfen, so entweicht das in Ueberschuss zugesetzte Brom vollständig, und die erhaltenen Krystalle bestehen aus bromsaurem und hydrobromsaurem Natron. Auch Hyperoxyde mit Brom zusammengebracht bewirken keine Bildung einer andern Oxydationsstufe des Broms als die der Bromsäure. Blos im Falle Berzelius Ansicht über die Bildung der chlorigsauren Alkalien richtig ist, könnte man annehmen, dass durch Zusammenbringen des Broms mit kohlensauren oder sehr verdünnten Alkalien, bromigsaure Alkalien gebildet werden, indem diese Verbindungen in ihren äussern Eigenschaften vollkommen den Berzelius'schen chlorigsauren Alkalien gleichen. (Vergleiche die Artikel Bromkali und Bromkalk.)

Digitized by Google

Erhitzung eines Gemenges von Wasserstoffgas mit Bromgas. Setzt man ein Gemenge von Bromgas und Wasserstoffgas dem Einfluss der Sonnenstrahlen aus, so können keine merkliche Erscheinungen einer Verbindung wahrgenommen werden. Setzt man aber das Gemenge der Flamme einer Kerze aus, oder bringt man in dasselbe einen glühenden Eisendrath, so bildet sich hydrobromsaures Gas. In beiden Fällen aber pflanzt sich die Wirkung nicht durch die ganze Masse fort, wie es beim Chlor- und Wasserstoffgas der Fall ist. Die Verbindung erzeugt sich nur rings um den heissen Körper, der sie hervorgebracht hat. Balard. 2) Das Brom hat nach dem Sauerstoff, Chlor und Fluor die grösste Affinität zum Wasserstoff, und entzieht daher denselben den meisten Verbindungen des Wasserstoffs; namentlich der Hydrothionsäure dem Phosphorwasserstoffgas, der Hydrojodsäure; vielen organischen Verbindungen wie Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen, und bildet mit demselben Hydrobromsäure. Die Zersetzung der Hydrojodsäure, Hydrothionsäure und des Phosphorwasserstoffgases geschieht immer mit Wärme-Entwicklung. Dabei wird das Volumen nicht merklich verändert bei Zersetzung der Hydrojodsäure; dagegen vergrössert es sich, wenn man Schwefel oder Phosphorwasserstoffgas durch das Brom zersetzt. Balard. — 3) Brom wirkt auf das Wasser erst nach längerer Zeit zersetzend und bildet mit dessen Wasserstoff Hydrobromsäure; ist aber zugleich

ein anderer Körper zugegen, der zu dem Sauerstoff des Wassers Affinität hat, diess sey nun Brom selbst (s. Bildung der Bromsäure 3.) oder Jod bei Gegenwart eines Alkalis, oder es seyen diess Phosphor, schwefelige Säure, arsenige Säure, einige Metalle, so geht die Bildung der Hydrobromsäure sogleich vor sich, während sich zugleich phosphorige Säure, Schwefelsäure, Arseniksäure und Metalloxyde erzeugen. — 4) Brom mit Ammoniak zusammengebracht entzieht demselben einen Theil Wasserstoff, bildet Hydrobromsäure unter Freiwerdung von Stickstoff, welche sich mit noch unzersetztem Ammoniak vereinigt.

Darstellung. 1) Phosphor, Brom und etwas Wasser werden in einer Retorte zusammen erhitzt, und das sich entwickelnde hydrobromsaure Gas über Quecksilber aufgefangen. — 2) Bromkalium wird mit $^3/_4$ Vitriolöl übergossen, und das sich entwickelnde Gas durch Schütteln mit Quecksilber von anhängendem Brom befreit. Das hiernach erhaltene Gas enthält übrigens immer schwefeligsaures Gas. Balard. — 3) Man kocht Unterphosphorsäure so weit ein, bis sie Phosphorwasserstoffgas entwickelt, wo sie dann nur das zu ihrer Verbindung nöthige Wasser enthält. So conzentrirt bringt man sie mit einer gleichen Gewichtsmenge Brom in einen schicklichen Apparat und erwärmt das Gemenge mässig. Das sich

entwickelnde Gas wird auf die gewöhnliche Weisse aufgefangen. D'Arcet. *)

Eigenschaften. Ist bis jetzt blos in Gas-Gestalt bekannt; es unterliegt aber keinem Zweifel, dass sie durch Druck und Erkältung in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Spec. Gewicht nach meiner Wägung = 2,71. Das Gas ist farblos und von sehr saurem Geschmack, raucht stark an der Luft, und erzeugt Nebel, die nach Balard dichter als beim salzsauren Gas seyn sollen; röthet stark Lakmus. Macht Entzündung und Jucken der Haut. Nicht brennbar, brennende Körper verlöschen darin; ist überhaupt eine dem salzsauren Gase in den äusseren Eigenschaften ganz ähnliches wasserstoffsaures Gas.

	M. G.			Maas.	Sp. G.
Brom	1 75,76	98,69	Bromgas	1?	5,0000
Wasserstoff	1 1,00	1,31	Wasserstoffgas	1	0,0693
Hydrobromsäure	1 76,76	100,00	Hydr. br. saur. Gas	2	2,5346

Zersetzungen. †) 1) Wässrige Salpetersäure, Schwefelsäure, Bromsäure, treten an den Wasserstoff der Hydrobromsäure Sauer-

†) Das hydrobromsaure Gas erleidet keine Zersetzung, wenn man es durch ein glühendes Glasrohr gehen lässt. Eben so wenig wird es verändert, wenn man es zuvor mit Sauerstoffgas mischt und dann durch ein solches Rohr hindurchleitet oder in dies Gasgemenge eine brennende Kerze taucht.

*) Annal. chem. et de phys. XXXVII. 220.

Digitized by Google

stoff ab, wodurch dieselbe unter Abscheidung des Broms der Hydrobromsäure und der Bromsäure, in Salpetergas und schwefelige Säure verwandelt werden. — 2) Chlorgas mit hydrobromsaurem Gase zusammengebracht, zersetzt dasselbe augenblicklich, indem es sich des Wasserstoffs der Hydrobromsäure bemächtigt, und dadurch Brom in Freiheit setzt, welches sich zu Tropfen condensirt. Ist Chlor im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich zugleich Chlorbrom, welches sich bei Gegenwart von Wasser als solches löst. — 3) Auch gewisse Metalle vermögen das hydrobromsaure Gas zu zersetzen. Das Quecksilber, wenn es rein ist, scheint keine Zersetzung darin zu bewirken; aber Zinn und Kalium bringen eine völlige Zersetzung zu Wege; das erstere bei einer etwas erhöhten, das letztere bei gewöhnlicher Temperatur. — Ein Stück Kalium, das in eine graduirte und mit diesem Gase gefüllte Röhre hineingebracht wurde, verlor bald seinen Metallglanz und gieng in eine weisse Substanz, in Bromkalium, über. Das Volumen des hydrobromsauren Gases verminderte sich bei diesem Versuche genau auf die Hälfte, und liess Wasserstoffgas als Rückstand. — 4) Die Oxyde, mit dieser Säure in Berührung gebracht, wirken verschiedenartig auf sie. Der grössere Theil von ihnen, die Alkalien, die Erden, das Bleioxyd, Kupfer- und das Quecksilberoxyd bilden

Digitized by Google

mit der Hydrobromsäure, Brommetall und Wasser; die beiden letztern bei gewöhnlicher, die übrigen bei einer Temperatur, die hoch genug ist, um das Wasser zu verflüchtigen. Diejenigen Oxyde, welche viel Sauerstoff enthalten, keine Verwandschaft zur Hydrobromsäure besitzen, oder durch Zerlegung derselben keine ihrem hohen Oxydationsgrade entsprechende Brom-Verbindung bilden können, verlieren einen Theil ihres Sauerstoffs, und dieser, indem er einen Theil der Hydrobromsäure zersetzt, macht Brom frei. Die so eines Theils ihres Sauerstoffs beraubten Oxyde bilden nun mit der Säure, welche nicht zersetzt wurde, ein hydrobromsaures Salz oder ein Brommetall. Eine solche Wirkung zeigen Mennige, das braune Bleioxyd, die Antimonsäure und der Braunstein. Balard.

Verbindungen. a) mit Wasser: *wässrige Hydrobromsäure, wässrige Bromwasserstoffsäure. Acidum hydrobromicum aquosum.*

Das hydrobromsaure Gas wird schnell vom Eise unter Schmelzung desselben verschluckt; eben so vom Wasser unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung, und bildet im gesättigten Zustande eine rauchende Flüssigkeit, mit allen Eigenschaften einer conzentrirten Säure. Man erhält dieselbe noch ausserdem: 1) Durch Zusammenbringen von Brom, Phosphor und viel Wasser. Die Einwirkung geschieht unter heftiger Feuer-

Digitized by Google

Entwicklung und unter starker Erhitzung; wesshalb das Hinzugiessen des Broms nur in sehr kleinen Quantitäten geschehen darf. Man fügt so lange Brom hinzu als noch Phosphor vorhanden ist, und trennt die beiden gebildeten Säuren durch gelinde Destillation. — 2) Man zersetzt Brom-Antimon mit einer grossen Menge Wasser; wobei sich Antimonoxyd mit einer gewissen Quantität Brom-Antimon ausscheidet. Serullas. Nur bei einer sehr grossen Menge Wasser erhält man diese Säure frei von Antimonoxyd, wesshalb ich auch früher glaubte, dieselbe könne nicht darnach bereitet werden. *) — 3) Man fügt zu einer Auflösung des Broms in Wasser wässrige Hydrothionsäure, und trennt die gebildete Hydrobromsäure von dem ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration. Ist mehr Brom vorhanden als das Wasser aufzulösen vermag, so bildet dasselbe mit niedergefallenem Schwefel, Bromschwefel, der sich in schwefelige Säure und Hydrobromsäure zersetzt. Fügt man gasförmige Hydrothionsäure zu der Bromlösung, so bildet der sich niederschlagende Schwefel gleichfalls Bromschwefel, welcher in dicken Nebeln zum Theil entweicht, zum Theil aber gleichfalls in schwefelige Säure und Hydrobromsäure zerfällt. — 4) Durch Destillation von Bromkalium mit

*) Buchners Repertor. xxix. 266.

Digitized by Google

$^3/_4$ Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrer 16fachen Menge Wasser verdünnt wurde. Durch Ausseczen an die Luft, befreit man sie von, mit übergegangenem, Brom.

Die wässrige Hydrobromsäure ist farblos und besitzt im conzentrirten Zustande ein Sp. Gewicht = 1,29. Ihr Gefrierpunkt ist unbekannt. Im conzentrirten Zustande raucht sie stark an der Luft; sie kocht um so leichter, je conzentrirter sie ist, indem sich ein Theil des hydrobromsauren Gases aus ihr entwickelt; bei geringerer Conzentration siedet sie dagegen schwieriger als Wasser. Eine starke Säure wird, wie die Salzsäure, durch Kochen schwächer; eine schwache durch gelindes Abdampfen stärker, und man erhält am Ende einen Rückstand, der von beiden gleich stark ist. Das Abdampfen kann jedoch nicht beim Kochpunkt Statt finden; indem bei dieser Temperatur die Säure vollständig überdestillirt. Schmeckt sehr sauer. Die wässrige Hydrobromsäure wird von Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, Metalloxyden etc. ebenso wie die gasförmige zersetzt.

b) Die wässrige Hydrobromsäure nimmt mehr Brom als ein gleiches Volumen Wasser auf, Balard, und bildet damit hydrobromige Säure.

c) Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie *die hydrobromsauren Salze, Hydrobromates.* Man erhalt sie 1) Durch Sättigen einer Salzba-

Digitized by Google

sis mit Hydrobromsäure. — 2) Durch Auflösen eines Brommetalls in Wasser. — 3) Durch Auflösen verschiedener Metalle in wässriger Hydrobromsäure, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt. Haben Metalle grössere Verwandschaft zum Brom als zum Sauerstoff, so bildet sich kein hydrobromsaures Salz, sondern sogleich Brommetall. Solche Metalle sind Blei, Quecksilber und Silber. Auch die Oxyde dieser Metalle können keine neutrale hydrobromsauren Salze erzeugen, weil sie sich mit Hydrobromsäure bei der gewöhnlichen Temperatur in Wasser und Brommetalle zersetzen. Mehrere hydrobromsauren Salze sind nur im flüssigen Zustande bekannt, (hydrobromsaures Kali), indem sie sich schon bei der Krystallisation in Wasser und Brommetall zersetzen. Sämmtliche hydrobromsauren Alkalien werden durch Abdampfen bis zur Trockne und Glühen, mit Ausnahme des Ammoniaks, welches auch als Ganzes sublimirt, in Brommetalle verwandelt, indem der Wasserstoff der Säure gerade zu der Sättigung des Sauerstoffs in der Basis hinreicht. Die hydrobromsauren Erden zersetzen sich durch Erhitzen in hydrobromsaures Gas und in zurückbleibende Basis (hydrobromsaure Bittererde). Mehrere hydrobromsauren Salze können noch einmal soviel Brom aufnehmen, als sie schon besitzen, und werden dadurch in hydrobromigsaure Salze umgeändert; diese Salze sind

Digitized by Google

jedoch blos im aufgelösten Zustande bekannt, und verlieren durch Erwärmen, auch schon durch längeres Stehen an der Luft, das 2te M. Gewicht Brom. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Salpetersäure und besonders das Chlor entwickeln aus den hydrobromsauren Salzen Brom, wobei sich phosphorige Säure, schwefelige Säure, Salpetergas oder Salzsäure und ein phosphor- schwefel- salpeter- oder ein salzsaures Salz bilden. Sämmtliche hydrobromsauren Salze geben mit Silber-Quecksilberoxydul- und Bleisalzen weisse Niederschläge. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich.

Brom und Kohlenstoff.

Brom und Kohlenstoff können nicht auf direktem Wege mit einander verbunden werden. Man erhält aber Verbindungen dieser beiden Körper, wenn man Brom mit organischen Stoffen, wie Aether, Alkohol, Terpentinöl zusammenbringt, wo sich sodann ein Theil Brom mit einem Theile Wasserstoff derselben zu Hydrobromsäure (s. Bildung. v. Hydrobromsäure 2.) vereinigt, während ein anderer Theil Brom sich mit dem Kohlenstoff der organischen Materie zu Bromkohlenstoff verbindet, wobei auch häufig ein 3ter Theil Brom mit Kohlenstoff und Wasserstoff zugleich, zu Bromkohlenwasserstoff zusammentritt.

Digitized by Google

A. Flüssiger Bromkohlenstoff.

Darstellung.†) Auf 2 Theil Brom, die in ein Glasrohr gebracht sind, schüttet man 1 Theil Jodkohlenstoff. Dieser wird augenblicklich unter starker Wärme-Entwicklung und einem Geräusche zersetzt, ähnlich dem, welches bei Eintauchung von glühendem Eisen in Wasser entsteht. Es verbindet sich hiebei ein Theil Brom mit dem Kohlenstoff des Jodkohlenstoffs und bildet flüssigen Bromkohlenstoff, während ein anderer Theil sich mit dem ausgeschiedenen Jod zu Bromjod vereinigt. Die Masse wird darauf mit Wasser behandelt, welches das Bromjod auflöst, wogegen der Bromkohlenstoff, gefärbt durch Brom, zu Boden sinkt. Man entfärbt ihn durch Hinzufügung einer hinlänglichen Menge von kaustischem Kali. Der Jodkohlenstoff darf nicht im Ueberschuss hinzugefügt werden, weil sich sonst wenig Bromkohlenstoff bildet. Serullas.

Eigenschaften. Er ist farblos, sehr flüchtig und viel dichter als Wasser. Er besitzt einen

†) Diese Verbindung ist dem Jodkohlenstoff annalog zusammengesetzt, und von Serullas entdeckt. Da er den Jodkohlenstoff als aus Jod und Kohlenwasserstoff zusammengesetzt betrachtete, so nahm er diese Zusammensetzung auch für den Bromkohlenstoff an. Mitscherlich hat aber vor Kurzem gezeigt, dass die Jod-Verbindung blos aus Kohlenstoff und Jod besteht; wesshalb ich auch diese Zusammensetzung für die Brom-Verbindung annehme.

Digitized by Google

durchdringenden ätherischen Geruch und einen ungemein süssen Geschmack, welchen er dem Wasser, in dem er höchst wenig löslich ist, mittheilt. Bei $+5^0$ — $+6^0$ geht er in den festen Zustand über und wird fest und zerbrechlich wie Campher.

	M. G.		
Kohlenstoff	1	6	7,33
Brom	1	75,76	92,67
Flüssiger Bromkohlenstoff	1	81,76	100,00

Zersetzungen. Bleibt an der Luft unverändert und erleidet keine Farben-Aenderung, wie dies beim Jodkohlenstoff der Fall ist. Auf glühende Porzellanscherben geschüttet giebt er weisse Dämpfe. Bei seiner Zersetzung mit Kupfer findet man Bromkupfer. Serullas.

B. Fester Bromkohlenstoff.

Darstellung. 1) 36° B. haltender Weingeist wird mit Brom zusammengebracht. Die Flüssigkeit erhitzt sich bedeutend, und fährt man mit dem Hinzugiessen des Broms, welches sich in bedeutender Menge löst, eine Zeitlang fort, so erfolgt plötzlich ein heftiges Aufbrausen, und es entwickeln sich hydrobromsaure Dämpfe, gemischt mit Brom, herrührend von der starken Erhitzung. Zu dieser so erhaltenen Flüssigkeit fügt man nach dem Erkalten derselben so lange eine Auflösung von kaustischem Kali in Weingeist, bis Entfär-

Digitized by Google

bung eingetreten ist; setzt sodann etwas Wasser hinzu und verdunstet den Alkohol gelinde. Es scheidet sich anfänglich beim Erkalten eine sehr kleine Menge eines citronengelben Oeles ab, welches schwerer ist wie Wasser, und gleich darauf eine feste, krystallinische, campherartige Materie; oder man verdünnt die alkoholische Lösung mit viel Wasser, wo sich die eigenthümliche Substanz gleichfalls mit gelbem Oele vermischt, abscheidet. Durch Auflösen in Weingeist und Fällen durch Wasser wird dieselbe weiter gereinigt. — 2) Bei der Bereitung des Broms aus der Kreuznacher Soole erhielt ich schon einigemal, als ich dasselbe in Kalilauge leitete, dieselbe Verbindung. Ist die Kalilauge vollständig mit Brom gesättigt, so scheidet sich diese Materie beim Abdampfen auf den Boden der Abrauchschaale in Gestalt gelblicher Oeltropfen ab, welche beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer campherartigen Masse erhärtet. — 3) Am reichlichsten erhält man diese Verbindung, wenn man Brom und Aether längere Zeit auf sich einwirken lässt und die Flüssigkeit destillirt. Anfangs geht Hydrobromsäure über, und dann folgt ein wasserklares Oel, welches in der schon übergegangenen Flüssigkeit zu Boden sinkt. Wenn man eine Zeitlang mit der Destillation fortgefahren hat, unterbricht man dieselbe, fügt zu dem Rückstande der nun ein bräunliches Ansehen besitzt, reines Kali, und verdünnt mit Wasser. Es scheidet

Digitized by Google

sich sogleich eine weisse voluminöse Masse ab, die man auf dem Filter sammelt, und mit Wasser auswascht. Man nimmt die Masse vom Filter, schmilzt sie bei ganz gelinder Wärme und erhärtet sie durch Abkühlen.†)

Eigenschaften. Weisse, undurchsichtige, campherartige, fettig anzufühlende Schuppen, schwerer wie Wasser; leicht zerreiblich. Schmilzt bei gelinder Wärme, verdampft bei 100° und sublimirt sich an kalte Körper. Die sublimirte Masse besitzt keine bestimmte Krystallform, und besteht aus perlmutterglänzenden Nadeln. Riecht äusserst gewürzhaft, dem Salpeteräther ähnlich, schmeckt scharf brennend, erwärmend, hintennach kühlend, der Pfeffermünz ähnlich, und anhaltend süss.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde auf folgende Weisse ausgemittelt: 1) 10 Gran vollkommen trockner Bromkohlenstoff wurde mit Pulver von metallischem Kupfer innig gemengt und in einer Glasröhre die an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasen war, eine Zeitlang mässig erwärmt, und nach und nach mittelst einer Weingeistlampe, die Kugel, in welcher sich das Gemenge befand, bis zum Glühen erhitzt. Nachdem das Glühen einige Minuten gedauert hatte, wurde

†) Bromkohlenwasserstoff, mittelst Oelgas und Brom erhalten, mit Brom gemischt, und dem Sonnenlichte ausgesetzt, bildet keinen Bromkohlenstoff. Balard.

Digitized by Google

die Kugel abgefeilt. Es fand sich in derselben ein Gemenge von Bromkupfer, metallischem Kupfer und Kohle, welches mit verdünnter reiner Salpetersäure vollständig mit Hinterlassung von Kohle gelöst wurde. Die Lösung wurde mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, und letzteres auf die schon beim Bromhydrat beschriebene Weisse behandelt. Es wurden 22,07 Bromsilber erhalten. Diese entsprechen 9,09 Brom. — 2) Eine ungewogene Menge Bromkohlenstoff wurde mit Quecksilberoxyd innig gemengt, in eine Glasröhre wie in 1) gebracht die mit einem Gas-Entwicklungsrohre versehen war und mehrere Stunden in erhitztem Sande von 80° bis 90° C. gelassen. Hierauf wurde dieselbe schnell heraus genommen, die Röhre unter Quecksilber geleitet, und das Gemenge in der Glaskugel durch eine Weingeistlampe schnell zum Glühen gebracht. Das sich entwickelte Gas wurde durch Kalilauge auf $^5/_6$ seines Umfanges verschluckt; das zurück gebliebene konnte nicht entzündet werden, und war ohne Zweifel blos atmosphärische Luft, mit grösserem Gehalte an Sauerstoffgas. In der Röhre blieb halb Bromquecksilber, welches sich in den kältern Theil der Röhre sublimirt hatte, noch unzersetztes Quecksilberoxyd und etwas metallisches Quecksilber. Die nach 2) und 3) erhaltene Körper lieferten Resultate, die nur wenig von den eben beschriebenen abwichen.

Digitized by Google

	M. G.			Löwig.
Kohlenstoff	1	6	7,33	9,01
Brom	1	75,76	92,67	91,99
Fester Bromkohlenstoff	1	81,76	100,00	100,00

Zersetzungen. In Wasser von 50° C. schmilzt diese Substanz, das Wasser nimmt dabei ganz den Geruch derselben an, und destillirt bei höherer Temperatur zum Theil über. Im flüssigen Zustande ist sie durchsichtig und farblos. Bringt man sie in die Flamme einer Weingeistlampe, so brennt sie unter Entwicklung hydrobromsaurer Dämpfe, verlöscht aber sogleich wieder, wenn sie aus der Flamme genommen wird. Leitet man die Dämpfe dieser Substanz über glühendes Eisen, Kupfer, Zink, so erhält *man* Brommetall und Kohle. Mit den Oxyden dieser Metalle geglüht, liefert sie gleichfalls Brommetall und kohlensaures Gas. Chlorgas über die schmelzende Substanz geleitet, bildet augenblicklich Chlorbrom, welches in Wasser aufgefangen werden kann; auch scheint sich etwas Hydrobromsäure zu bilden, wahrscheinlich wenn nicht alle Feuchtigkeit vermieden wird. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure äussern keine Wirkung auf diese Materie.

Verbindungen. Der Bromkohlenstoff ist ein wenig in Wasser löslich, und theilt ihm seinen Geruch und süssen erfrischenden Geschmack im hohen Maase mit. Er ist leicht in Aether

Digitized by Google

und Alkohol löslich. Die Auflösungen werden nicht durch salpetersaures Silberoxyd getrübt. Alkalien zersetzen ihn nicht, selbst durch Kochen erfolgt keine Zersetzung.

C. Bromkohlenwasserstoff.

Bildung und *Darstellung.* 1) Man bringt Brom in eine mit ölbildendem Gase gefüllte Flasche, wo sich sogleich eine ölartige, farblose Flüssigkeit bildet. Balard. — 2) Mit dem nämlichen Bromkohlenwasserstoff erhält man öfters das Brom gemengt, wenn man die durch Chlor behandelte Mutterlauge der Salzsoolen destillirt. Balard. Hermann. Ja bisweilen ist das Brom ganz in diese Verbindung übergegangen. Balard. Ich fand, dass sich bei Darstellung des Broms nach der Desfosses'schen Methode jedesmal diese Verbindung bildet. Man kann sich sehr leicht von der Gegenwart dieses Körpers im Brom überzeugen, wenn man dasselbe mit Kali verbindet, wo augenblicklich der Geruch dieses Verbindung hervortritt. Jedoch beträgt dessen Menge grösstentheils so wenig, dass eine Abscheidung unmöglich ist; nur im Frühjahr, wenn die Gradirwerke mit frischen Dornen versehen werden, kann ich eine Zeitlang die erhaltene Mutterlauge, wegen zu grossem Gehalt an extractiver Materie, nicht zur Ausscheidung des Broms benutzen. — 3) Brom und Schwefeläther wirken sehr heftig auf einander. Bringt man viel Brom mit Aether zusam-

Digitized by Google

men, so wird viele Wärme frei, und es bildet sich augenblicklich Hydrobromsäure. Unterwirft man diese Flüssigkeit einer Destillation, so erhält man zuerst Hydrobromsäure; bald darauf aber destillirt ein wasserklares Oel über, welches in der schon übergegangenen Flüssigkeit zu Boden sinkt. Man wechselt nun die Vorlage und unterbricht die Destillation, wenn ohngefähr $^2/_3$tel des Ganzen übergegangen ist. Das Destillat wird durch Schütteln mit Kali von anhängender Säure befreit. †)

Eigenschaften. Oelartige, farblose Flüssigkeit. Sp. Gew. von 3) 2,78. Röthet nicht Lak-

†) Serullas hält es für möglich, dass der von ihm entdeckte flüssige Bromkohlenstoff, den er Bromkohlenwasserstoff nennt, identisch ist mit derjenigen Verbindung, welche Balard erhielt, als er einige Tropfen Brom in eine mit Oelgas gefüllte Flasche brachte; denn im Allgemeinen gäbe es nicht so viele Verbindungen einer Art, dass man berechtigt wäre, für jeden einzeln Fall eine neue anzunehmen; und er habe sich überzeugt, dass die Verbindung welche entsteht, wenn man einige Tropfen Brom in ölbildendes Gas bringt, identisch ist mit der, welche man bei der Zersetzung des Jodkohlenstoffs (Jodkohlenwasserstoff nach Serullas) durch Brom erhält. Er nimmt desshalb an, dass der von ihm dargestellte weiter unten beschriebene Bromwasserstoffäther, ein neuer Aether ist, der sich zum Bromkohlenwasserstoff verhält, wie der Jodwasserstoffäther zum Jodkohlenwasserstoff. Ausser den Versuchen Mitscherlich's, nach welchen der Jodkohlenwasserstoff Jodkohlenstoff, und desshalb ohne Zweifel der Serullas'sche Bromkohlenwasserstoff, Bromkohlenstoff ist, unterscheidet sich dieser von Balards Bromkohenwasserstoff dadurch, dass letzterer bei — 5° noch flüssig bleibt, ersterer aber schon bei + 5° fest wird. Lg.

Digitized by Google

mus. Hat einen süsslichen aromatischen Geschmack und einen ätherartigen Geruch, der angenehmer als bei Chlorkohlenwasserstoff ist.

	M. G.				Maas	Sp. Gew.
Kohlenstoff	2	12	13,37	Oelgas	1	0,9706
Wasserstoff	2	2	2,22			
Brom	1	75,76	84,41	Bromgas	1	5,0000
Bromkohlenwasserstoff	1	89,76	100,00	Bromkohlenwasserstoffgas	1	5,9706

Zersetzungen. 1) Der Bromkohlenwasserstoff wird beim Hindurchtreiben durch ein glühendes Glasrohr in, sich an die Röhre absetzende, Kohle und in hydrobromsaures Gas zerlegt. 2) Verbrennt bei Berührung mit einem angezündeten Körper unter Erzeugung hydrobromsaurer Dämpfe und eines dicken Rauches von sehr vertheilter Kohle mit grünlicher Farbe. Balard. 3) Durch rothglühendes Kupferoxyd in Dampfgestalt geleitet, liefert es metallisches Kupfer, Bromkupfer, kohlensaures Gas und brennbares Gas. Lg. 4) Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure färbt er sich schön hyazinthroth, und auch durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird er etwas bräunlich; bildet aber nicht künstlichen Moschus. Hermann.

Verbindungen. Nur ein wenig in Wasser und wässrigen Alkalien löslich. Leicht in Alkohol, Aether und conzentrirter Essigsäure löslich,

welche Auflösungen durch Wasser getrübt werden. Hermann.

Brom und Boron.

Eine Verbindung des Broms mit Boron ist nicht mit Bestimmtheit bekannt. Als ich über ein Gemenge von Boraxsäure und Kohle, welches in einer Glasröhre bis zum Weissglühen erhitzt war, Bromdämpfe streichen liess, erhielt ich ein Gasgemenge, welches die Farbe von Bromgas hatte. Durch Schütteln mit Quecksilber blieb ein farbloses Gas zurück. Dasselbe rauchte stark an der Luft, und die Nebel hatten ganz den Geruch der Hydrobromsäure. Wasser nahm den grössten Theil davon auf, und das Zurückgebliebene war etwas kohlensaures Gas und Kohlenoxydgas. In dem Wasser konnte deutlich Hydrobromsäure nachgewiesen werden; ob sich aber auch Boraxsäure darin befand, getraue ich nicht mit Bestimmtheit anzugeben, (obschon einige Verhältnisse darauf hin zu deuten schienen) indem die Menge des Gases zu wenig betrug. Es wäre daher sehr leicht möglich, dass die Hydrobromsäure, Kohlensäure und das Kohlenoxydgas von Feuchtigkeit herrührten, welche dem Brom adhärirte, obschon ich es über Chlorcalcium rektifizirt hatte.

Digitized by Google

Brom und Phosphor.

A. Anderthalb-Bromphosphor.

Bromphosphor im Minimum, flüssiger Bromphosphor, Protobromure de phosphore.

Bildung. 1) Brom und Phosphor in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche in Berührung gebracht, wirken augenblicklich aufeinander, unter Entwicklung von Licht und Wärme, und bildet je nach der Menge des Broms, Bromphosphor im Maximum oder im Minimum, nebst rother Phosphorsubstanz. Bilden sich zugleich beide Verbindungen, so sublimirt die mit dem grössern Brom-Gehalte in den obern Theile des Gefässes. Balard. — 2) Durch Erhitzen von Phosphor mit Einfach- oder Halbbromquecksilber.

Darstellung. 1) Man bringt zu vollkommen wasserfreiem Brom so lange Phosphorstückchen, die höchstens ¼ Gran wiegen, bis die rothe Farbe des Broms verschwunden ist, und befreit den Anderthalb-Bromphosphor durch Destillation von überschüssig zugesetztem Phosphor. — 2) Man bringt in den untern Theil einer Glasröhre, die an einem Ende verschlossen ist, Phosphor, in den mittlern Theil Halb- oder Einfach-Bromquecksilber, und leitet, nachdem der mittlere Theil durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt ist, den Phosphor in Dampf-Gestalt darüber. Das offne Ende der Röhre ist mit einer

Digitized by Google

abgekühlten Vorlage verbunden. Durch Destillation trennt man die Verbindung gleichfalls von überschüssigem Phosphor.

Eigenschaften. Wasserheller, sehr dünnflüssiger Körper, der selbst bei — 12° noch flüssig ist. Sehr flüchtig und leicht destillirbar. Bildet an der Luft dicke, weisse Nebel, riecht ganz wie Hydrobromsäure, röthet nicht Lackmus, wenn er vollkommen wasserfrei ist, im entgegengesetzten Falle aber röthet er Lakmus schwach.

Zwanzig Gran dieser Verbindung durch viel Wasser zersetzt, lieferten 41,99 Gran Bromsilber.

	M. G.			Löwig.
Phosphor	1	16	12,35	12,05
Brom	1,5	113,64	87,65	87,95
Anderthalb-Bromphosphor	1	129,64	100,00	100,00

Zersetzungen. Nach Balard wirkt er mit grosser Heftigkeit auf das Wasser, macht viele Wärme frei, und bildet phosphorige Säure und Hydrobromsäure. Nach meiner Untersuchung geht die Zersetzung nur langsam in Wasser von + 8° C. von Statten, und der Anderthalb-Bromphosphor sinkt in demselben in Gestalt eines wasserklaren Oeles zu Boden, und nur durch langes Schütteln wird er vollständig zersetzt. Wird aber das Wasser auf + 25° erwärmt, so ist die Zersetzung sehr lebhaft und in kurzer

Digitized by Google

Zeit vollendet. Bringt man ihn mit sehr wenig warmem Wasser in Berührung, so entweicht die Hydrobromsäure als Gas vollständig, mit Zurücklassung von phosphoriger Säure. Die Zersetzung geht gleichfalls sehr rasch von Statten, bei Gegenwart der Alkalien und mehrerer Metalle, wie Zink, Eisen etc. Chlor scheidet unter Bildung von Anderthalb-Chlorphosphor sogleich das Brom aus.

Verbindungen. Der Anderthalb-Bromphosphor löst wie der Anderthalb-Chlorphosphor einen Ueberschuss von Phosphor auf, und erlangt dadurch die Eigenschaft, an der Luft ein Phosphorhäutchen abzusetzen und brennbare Körper zu entzünden. Balard. Mit Wasser zerfällt der phosphorhaltige Anderthalb-Bromphosphor in Phosphor, phosphorige Säure und Hydrobromsäure.

B. Dritthalb-Bromphosphor.

Bromphosphor im Maximum. Fester Bromphosphor. Deutobromure de phosphore. Phosphordeutobromid.

Bildung und *Darstellung.* Man erhält ihn mit rother Phosphorsubstanz gemengt: 1) beim Zusammenbringen des Broms mit Phosphor, wo er sich in den obern Theil des Gefässes sublimirt. Balard. 2) Beim Zusammenbringen des Bromphosphor im Minimum mit Brom.

Eigenschaften. Fest und von citronengelber Farbe. Bei einer etwas erhöhten Tempera-

Digitized by Google

tur schmilzt er zu einer rothen Flüssigkeit, die bei fernerer Erhitzung Dämpfe von derselben Farbe giebt. Wenn man den Dritthalb-Bromphosphor, nachdem er geschmolzen ist, erkältet oder seine Dämpfe verdichtet, so giebt er Krystalle, im erstern Falle von rhomboidaler Form, im andern als Nadeln, die mit einander verwachsen sind. Raucht an der Luft und stösst dichte stechende Dämpfe aus, röthet trocknes Lakmuspapier. Balard.

Zwanzig Gran Dritthalb-Bromphosphor wurde mit Wasser zersetzt, und die Flüssigkeit durch überschüssiges essigsaures Bleioxyd gefällt. Die freigewordene Essigsäure wurde durch Kochen verjagt. Das erhaltene phosphorsaure Bleioxyd wog nach scharfem Trocknen 20,11 Gran. Es wurde in Wasser zertheilt, vollständig in Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure das Blei gefällt. Das schwefelsaure Bleioxyd wurde vorsichtig vom Filter genommen, und im Platintiegel fast zum Glühen erhitzt und gewogen. Es wurden 23,16 Gran schwefelsaures Bleioxyd erhalten. Diese entsprechen 17,07 Gran Bleioxyd; es waren folglich in den 20 Gran phosphorsaurem Bleioxyd, 3,06 Phosphorsäure enthalten, welche 1,36 Gran Phosphor proportional sind.

	M. G.			Löwig.
Phosphor	1	16	7,77	6,80
Brom	2,5	189,40	92,23	93,20
Dritthalb-Bromphosphor	1	205,40	100,00	100,00

Digitized by Google

Zersetzungen. 1) Mit Wasser bildet er unter heftiger Erhitzung Phosphorsäure und Hydrobromsäure. — 2) Metalle erzeugen Brommetalle und Phosphormetalle. — 3) Chlor bildet Dritthalb-Chlorphosphor und setzt das Brom in Freiheit. Balard. — 4) Mit Metalloxyden, wie Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, bildet er Brommetall und phosphorsaures Metalloxyd.

Brom und Schwefel.

A. Halb-Bromschwefel.

Bromschwefel im Minimum, Bromure de Soufre.

Darstellung. Man giesst auf sublimirten Schwefel Brom. Dieser verwandelt sich in eine ölartige Flüssigkeit. 75 Theile Brom nehmen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig 32 Theile Schwefel auf.

Eigenschaften. Oelartige, röthliche Flüssigkeit, die weit dunkler ist als der Chlorschwefel. Stösst, nach Balard, an der Luft weisse Dämpfe aus; diese Eigenschaft kommt jedoch nicht dem Halb-Bromschwefel, sondern der folgenden Verbindung zu. Riecht unangenehm fast wie Chlorschwefel. Schmeckt heiss und brennend, etwas bitter und sauer. Röthet nicht trocknes Lakmuspapier. Balard.

	M. G.		
Schwefel	2	32	29,69
Brom	1	75,76	70,31
Halb-Bromschwefel	1	107,76	100,00

Digitized by Google

Zersetzungen. 1) Bei der Destillation geht Einfach-Bromschwefel über, und lässt Schwefel zurück. — 2) Bringt man Phosphor mit dem Bromschwefel zusammen, und unterwirft das Gemenge einer Destillation, so geht Bromphosphor über, während Schwefel zurückbleibt. — 3) Lässt man Chlorgas über denselben streichen, so bildet sich Chlorschwefel, unter Freiwerdung des Broms. In Wasser sinkt er zu Boden, und erst nach einiger Zeit, schneller durch Schütteln, scheidet sich Schwefel ab, und in der Flüssigkeit findet man Hydrobromsäure, Schwefelsäure, und schwefelige Säure. Entwicklung von Hydrothionsäure konnte ich nicht wahrnehmen. Warmes Wasser bewirkt die Zersetzung augenblicklich.

Verbindungen. Erwärmt man den Halb-Bromschwefel, so nimmt er noch mehr Schwefel auf, den er aber beim Erkalten wieder ausscheidet.

B. Einfach Bromschwefel.

Bromschwefel im Maximum.

Darstellung. 1) Man destillirt den Halb-Bromschwefel, wobei Einfach-Bromschwefel überdestillirt. — 2) Man fügt zu dem Halb-Bromschwefel noch einmal so viel Brom als er schon enthält.

Eigenschaften. Rothe, durchsichtige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser; sehr flüchtig; leicht destillirbar. Dampft stark an der Luft, und riecht wie Halb-Bromschwefel. Schmeckt scharf

Digitized by Google

sauer, heiss und brennend; röthet nicht trocknes Lakmuspapier.

Zwanzig Gran dieser Verbindung durch Wasser zersetzt, lieferten 40,24 Gran Bromsilber.

	M. G.			Löwig.
Schwefel	1	16	17,44	17,55
Brom	1	75,76	82,56	82,45
Einfach-Bromschwefel	1	91,76	100,00	100,00

Zersetzungen. 1) Leitet man die Dämpfe des Einfach-Bromschwefel über glühendes Eisen, so bilden sich unter Feuer-Entwicklung Brom- und Schwefel-Eisen. — 2) Kaltes Wasser wirkt nur wenig auf ihn, siedendes aber bewirkt eine schwache Verpuffung, und es bilden sich Hydrobromsäure, Schwefelsäure und Hydrothionsäure. Balard. Ich fand jedesmal Abscheidung von Schwefel ohne Bildung von Hydrothionsäure. — 3) Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit auf den Bromschwefel, und verwandelt denselben in Hydrobromsäure und Schwefelsäure. — 4) Ammoniak scheidet Schwefel und Stickgas ab, und bildet hydrobromsaures Ammoniak.

C. Bromschwefelkohlenstoff.

Brom und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich sehr leicht zu einer rothen durchsichtigen Flüssigkeit, die schwerer wie Wasser ist. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach Brom und Schwefelkohlenstoff, der zugleich äusserst

Digitized by Google

stechend ist. Wasser übt keine Wirkung auf denselben aus. Ammoniak und die fixen Alkalien aber bilden bromsaure und hydrobromsaure Salze, und setzen den Schwefelalkohol in Freiheit. — Durch Zusammenbringen eines Gemenges von Schwefelkohlenstoff, Brom und etwas Wasser erhielt ich keinen Sauerstoffbromschwefelkohlenstoff.

Brom und Selen.

Bromselen.

Darstellung. Selen und Brom verbinden sich in vielen Verhältnissen. Ein Theil des erstern, auf 5 Theile des letztern scheint die dauerhafteste Verbindung zu geben. Schüttet man gepulvertes Selen in Brom, oder umgekehrt, dieses auf jenes, so geschieht die Vereinigung unter starker Wärme-Entwicklung und einem Geräusche, als wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. In einem Augenblicke erstarrt das Ganze. Serullas.

Eigenschaften. Das Bromselen sieht rothbraun aus, wie Jodphosphor, hie und da gelblich wie Chlorjod. Es raucht an der Luft und riecht hiebei ganz wie Chlorschwefel. Serullas.

(Ist nach Poggendorfs Vermuthung nur ein Gemenge von Se + 2 Br. und Se + 3 Br., denn sonst hätten sich 3,8 oder 5,7 Theile Brom mit 1 Theil Selen verbinden müssen. Im ersten Falle würde die wässrige Lösung selenichte Säure, im letzteren Selensäure enthalten haben.)

Digitized by Google

	M. G.			Serullas.
Selen	1	40	17,52	16,66
Brom	2,5 (?)	189,40	82,48	83,44
Bromselen	1	229,40	100,00	100,00

Zersetzungen. Es löst sich bis auf einige Flocken Selen gänzlich in Wasser auf, und die filtrirte Lösung, wenn nicht freies Brom zugegen ist, ist farblos, sehr sauer und enthält nun Selensäure und Hydrobromsäure. Die Lösung mit Kali gesättigt giebt selensaures Kali und Bromkalium; vor oder nach der Sättigung mit Kali schlägt Salzsäure, Selen aus ihr nieder. Vor der Sättigung wird durch Eisen und Zink, unter Entwicklung von Wasserstoff Selen abgeschieden, und auf diese Metalle abgelagert, wie wenn man dieselben in eine mit Salzsäure vermischte Auflösung von selenichter Säure eintaucht. Bei starker Erhitzung verfliegt das Bromselen zum Theil und zeigt bei Verdichtung eine gelbe Farbe; zum Theil zersetzt es sich in Brom und Selen. Serullas.

Brom und Jod.

A. Bromjod im Minimum.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung, wenn man nicht zu viel Brom mit Jod zusammenbringt, und hierauf destillirt. Es bilden sich rothbraune Dämpfe, welche sich zu kleinen farrenkrautähnlichen Krystallgruppen von derselben Farbe verdichten. Balard.

Digitized by Google

B. Bromjod im Maximum.

Darstellung. Man fügt zu dem Bromjod im Minimum einen neuen Antheil von Brom, oder man bringt zu 125 Theile Jod, 75 Theile Brom.

Eigenschaften. Dunkelbraune Flüssigkeit, die im Aeussern der mit Jod sehr beladenen Hydrojodsäure ähnlich ist. Bleicht Lakmuspapier ohne es zu röthen, besitzt einen wiederlichen Geruch und zusammenschrumpfenden Geschmack.

	M. G.		
Jod	1	125	62,5
Brom	1	75,76	37,5
Bromjod im Maximum	1	200,76	100,0

Zersetzungen. Es löst sich unverändert in Wasser auf, und ertheilt ihm die Eigenschaft das Lakmus zu entfärben, ohne es zu röthen. Enthält die Verbindung überschüssiges Jod oder Brom, so scheiden diese sich beim Auflösen aus. Alkalien in die Auflösung gebracht, bilden hydrobromsaure und jodsaure Salze, ohne dass Jod oder Brom ausgeschieden wird.

Verbindungen. Mit Wasser: ***A) Bromjodhydrat.***

Darstellung. Bringt man bei — 2 bis 3° Bromgas, mit in wenig Wasser zertheilten Jod zusammen, so löst sich letzteres sogleich auf, und in kurzer Zeit erhält man braungelbe

Digitized by Google

spiesige Krystalle. Man trennt sie durch Drükken zwischen Druckpapier von Wasser. — 2) Man bringt Bromjod im Maximum mit wenig Wasser in Berührung und setzt das Gemenge einer Temperatur unter 0° aus.

Eigenschaften. Spiesige, braungelbe Krystalle, bisweilen auch blos baumförmig krystallinische braungelbe Masse, von herbem Geschmack und Geruch.

Zwanzig Gran durch Pressen zwischen Druckpapier höchst möglichst von Wasser befreite Krystalle, wurden in Wasser gelöst, sodann mit Natron gesättigt, und mit Silbersalpeter gefällt. Der Niederschlag wurde mit Salpetersäure übergossen, um das durch überschüssige Basis gefällte Oxyd zu lösen, und nach gehörigem Aussüssen bis zum Schmelzen erhitzt. Das erhaltene Bromjodsilber wog 24,78 Gran. — Es wurde nun eine gleiche Menge Hydrat in Wasser gelöst, durch Natron zersetzt, und die überschüssige Basis genau mit Essigsäure gesättigt. Zu der Lösung wurde so lange in Wasser gelöstes Brom hinzugefügt, als sich noch Jod ausschied. Das absichtlich in Ueberschuss zugesetzte Brom wurde durch gelindes Erwärmen entfernt, und mit salpetersaurem Silberoxyd vollständig gefällt. Das erhaltene Bromsilber wog 24,51 Gran.

Nimmt man nun an, dass in dem Bromjodhydrat gleiche M. G. Brom und Jod enthalten sind, so wären in diesen 20 Gran Hydrat 5,17

Digitized by Google

Gran Brom und 8,62 Gran Jod enthalten. 15,17 Gran Brom entsprechen 12,33 Gran Bromsilber und 8,62 Gran Jod = 12,45 Gran Jodsilber. 12,45 Gran Jodsilber sind aber 12,33 Gran Bromsilber aequivalent; folglich müssen, wenn das Ganze in Bromsilber verwandelt wird, 24,66 Gran Bromsilber erhalten werden, welche Berechnung fast ganz genau mit der Untersuchung übereinstimmt, daher die Zusammensetzung:

	M. G.			Löwig.
Jod	1	125,00	43,10	43,93
Brom	1	75,76	25,86	26,05
Wasser	10	90,00	31,04	30,02
Bromjodhydrat	1	290,76	100,00	100,00

Zersetzungen. Das Bromjodhydrat *bleibt* bei + 3° höchstens 4° unverändert, und zerfällt bei höherer Temperatur in Bromjod und Wasser, welches einen Theil davon aufgelöst enthält. Setzt man beide Schichten einer Temperatur unter 0° aus, so vereinigen sie sich wieder zu krystallisirtem Hydrate. Alkalien zersetzen das Hydrat augenblicklich und bilden hydrobromsaure und jodsaure Salze ohne Fällung von Jod oder Brom.

B) Wässriges Bromjod. Das Bromjod löst sich in ziemlicher Menge in Wasser auf, ohne dasselbe zu zersetzen. Das Wasser wird dadurch braunroth gefärbt, und erlangt die Eigenschaft Lakmuspapier oder Tinktur zu entfärben,

Digitized by Google

ohne zu röthen. Setzt man das Bromjodwasser dem Einflusse der Sonnenstrahlen aus, so bildet sich nach einigen Tagen durch Wasserzersetzuug Hydrobromsäure und Jodsäure. Diese Zersetzung geht augenblicklich bei Gegenwart eines Alkalis von Statten.

(Ob die Verbindung, welche Serullas erhielt, als er Bromkohlenstoff mit einer nicht hinreichenden Menge Brom zersetzte, und die er Bromjod im Minimum nennt, einerlei Zusammensezzung mit dem hier beschriebenen Bromjod im Minimum hat, oder ob sie eine eigne stöchiometrische Verbindung ist, muss noch bewiesen werden. Sie giebt einen Niederschlag von Jod, wenn man vorsichtig eine Lösung von kaustischem Kali auf sie giesst.*)

Chlor und Brom.

A. Chlorbrom.

Bildung und ***Darstellung.*** Das Brom verbindet sich mit dem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann diese Verbindung dadurch erhalten, dass man einen Strom von Chlor in Brom leitet, und die entweichenden Dämpfe durch eine Kälte-Mischung verdichtet.

Eigenschaften. Das Chlorbrom erscheint in Gestalt einer röthlich-gelben weit weniger dunklen Flüssigkeit, wie das Brom selbst. Es

*) Annal. de chem. et de phys. xxxiv. 95. Pogg. Annal. xi. 339.

Digitized by Google

hat einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch und einen äusserst unangenehmen Geschmack. Es ist sehr flüssig und sehr flüchtig. Seine dunkelgelben, dem Chloroxyd an Farbe ähnliche, Dämpfe haben nichts mit der Röthe der Bromdämpfe gemein. Entfärbt Lakmuspapier schnell, ohne es zu röthen. Balard.

Die Zusammensetzung ist nach meiner Untersuchung über das Chlorbromhydrat folgende:

	M. G.		
Brom	1	75,76	69,15
Chlor	1	35,40	31,85
Chlorbrom	1	111,16	100,00

Zersetzungen. Metalle verbrennen in dem Chlorbrom unter Bildung von Chlor und Brommetallen. Es zersetzt das Wasser schnell unter Mitwirkung alkalischer Substanzen, wie Kali, Natron, Baryt, und bildet salzsaure und bromsaure Salze. Balard.

Verbindungen: Mit Wasser. *A*) *Chlorbromhydrat. Darstellung.* 1) Man leitet Wasser welches Brom enthält bei 0° Chlorgas. Das Brom löst sich in dem Verhältniss als Chlorgas zuströmt auf, und in kurzer Zeit bilden sich eine Menge Krystalle, welche die Flüssigkeit zum Gestehen bringen. 2) Man setzt ein Gemenge von Chlorbrom und etwas Wasser einer Temperatur unter 0° aus, wo sich sodann dieselben Krystalle erzeugen. 3) Man leitet Chlorbrom bei

Digitized by Google

0° bis + 3° durch eine mit Wasser befeuchtete Glasröhre.

Eigenschaften. Nach 1) und 2) bildet das Chlorbromhydrat spiesige Krystalle von hellgelber Farbe; nach 3) eine krystallinische blättrige Masse; auch bisweilen farrenkrautähnliche Krystalle von derselben Farbe. Sie haben einen durchdringenden, höchst unangenehmen Geruch und einen scharfen herben Geschmack.

Zwanzig Gran getrockneter Krystalle lieferten nach vorhergegangener Zersetzung mittelst kaustischem Natron 32,48 Gran Chlorbromsilber. Eine gleiche Menge Krystallen mit Natron zersetzt, sodann durch Chlor das Ganze in Chlornatrium verwandelt, gaben, nachdem das freie Brom und das überschüssige Chlor durch Erwärmen entfernt worden waren, 28,52 Gran geglühtes Chlorsilber.

Sind gleiche M. Gewichte Chlor und Brom in der Verbindung enthalten, so müssen in den 20 Gran Hydrat, 7,51 Gran Brom und 3,52 Gran Chlor enthalten seyn. 7,51 Gran Brom sind gleich 18,21 Gran Bromsilber und 3,52 Chlor = 14,25 Gran Chlorsilber. 18,21 Gran Bromsilber = 14,25 Gran Chlorsilber; folglich müssen bei Umwandlung des Ganzen in Chlorsilber 28,50 Gran Chlorsilber erhalten werden. Die durch die Analyse erhaltene 32,48 Gran Chlorsilber entsprechen 7,44 Gran Brom, und 3,44 Gran Chlor, und bei

Umwandlung des Ganzen in Chlorsilber müssen 28,48 Gran Chlorsilber erhalten werden, was mit dem Resultate übereinstimmt.

	M. G.			Löwig.
Chlor	1	35,40	17,56	17,22
Brom	1	75,76	37,59	37,22
Wasser	10	90,00	44,85	45,56
Chlorbromhydrat	1	201,16	100,00	100,00

Die Verbindung hält sich bis + 6 bis 7° C. unverändert; bei höherer Temperatur zerfliesst sie zu einer gelben Flüssigkeit, die durch Abkühlen wieder krystallisirt. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser ohne dasselbe zu zersetzen. Die Auflösung entfärbt Lakmus schnell, ohne es zu röthen. Kali, Natron, Baryt u. s. w. *bilden* bromsaure und salzsaure Salze. Ammoniak wirkt mit Heftigkeit auf das Chlorbromhydrat, und zersetzt es theilweisse; es bildet sich hydrobromsaures Ammoniak, Chlorstickstoff und ein Theil Stickstoff entweicht in Gasform.

B. Wässriges Chlorbrom. Das Chlorbrom löst sich noch leichter als Bromjod in Wasser ohne Zersetzung auf, und erzeugt damit eine gelbliche Flüssigkeit, die ganz den Geruch des Chlorbroms besitzt. Bei — 20° bleibt die Verbindung unverändert, und auch bei stärkerer Abkühlung bildet sich kein Chlorbromhydrat, wenn mehr Wasser vorhanden ist, als gerade

Digitized by Google

zu dieser Verbindung nöthig ist; sondern das Ganze gefriert zu einer gleichförmigen Masse. Das wässrige Chlorbrom den Sonnenstrahlen ausgesetzt, zersetzt das Wasser unter Bildung von Salzsäure und Bromsäure, welche Zersetzung bei Gegenwart eines Alkalis sogleich von Statten geht.

B. Salzsaures Brom.

Conzentrirte Salzsäure löst eine grosse Menge Brom auf, welche Auflösung an Farbe, Geruch und Geschmack, so wie auch in dem Vermögen Gold aufzulösen, ganz mit der hydrobromigen Säure übereinkommt.

Stickstoff und Brom.

Weder durch Behandlung des Broms mit Ammoniak, noch mit Ammoniaksalzen etc. konnte eine solche Verbindung mit Stickstoff hervorgebracht werden, wie sie mit Chlor und Jod erhalten wird.

A. Bromhaltende, wässrige Salpetersäure.

Kalte Salpetersäure löst ohngefähr gleichviel Brom auf als reines Wasser, und wird dadurch zu einer gelblichrothen Flüssigkeit, die durch Erwärmen das Brom verliert, und dadurch wieder farblos wird.

Digitized by Google

B. Hydrobromsaures Ammoniak.

Bildung und ***Darstellung.*** 1) Durch Sättigen des wässrigen Ammoniaks mit Hydrobromsäure und Abdampfen der Flüssigkeit. — 2) Durch Zusammenbringen von gleichen Maastheilen Ammoniakgas und hydrobromsaurem Gas. — 3) Durch Einwirken des Broms auf Ammoniak. Die Zersetzung des Ammoniaks durch Brom ist mit lebhafter Wärme-Entwicklung verbunden; es wird Stickstoff ausgeschieden, während das Brom den Wasserstoff aufnimmt, und sich mit noch unzersetztem Ammoniak zu hydrobromsaurem Ammoniak vereinigt. Balard.

Eigenschaften. Es ist fest und weiss, wird an der Luft etwas gelb, und erlangt die Eigenschaft, Lakmus zu röthen. Diese gelbe Verbindung kann als hydrobromigsaures Ammoniak angesehen werden, und bildet sich durch Abtretung von Wasserstoff an den Sauerstoff der Luft. Es krystallisirt in langen Prismen, auf welchen andere kleinere rechtwinklich eingewachsen sind. Bei Erhitzung verdampft es unzersetzt ohne zu schmelzen. Schmeckt scharf salzig.

	M. G.			Maas.
Ammoniak	1	17	18,33	Ammoniakgas 1
Hydrobromsäure	1	75,76	81,67	Hydrobromgas 1
Hydrobromsaures Ammoniak	1	92,76	100,00	

Leicht in Wasser löslich; sehr wenig in Weingeist.

Digitized by Google

B. Bromsaures Ammoniak.

Man erhält das bromsaure Ammoniak durch Vermischen von wässriger Bromsäure mit wässrigem Ammoniak. Krystallisirt in feinen Nadeln, bisweilen auch in Körnern, schmekt sehr stechend und kühlend. Zersetzt sich durch gelindes Erhitzen in Brom, Stickgas, und hinterlässt hydrobromsaures Ammoniak. Diese Verbindung kann auch erhalten werden durch Zersetzung des bromsauren Baryts mit kohlensaurem Ammoniak; es findet vollständige Zersetzung Statt.

	M. G.		
Ammoniak	1	17	12,80
Bromsäure	1	115,76	87,20
Bromsaures Ammoniak	1	132,76	100,00

C. Bromcyan.

Bildung. 1) Durch Zusammenbringen des Broms mit Cyanquecksilber. Es bildet sich Bromcyan und Bromquecksilber. — 2) Durch Zusammenbringen des Broms mit wässriger Blausäure, unter Bildung von Hydrobromsäure.

Darstellung. 1) Man bringt in eine kleine Tubulatretorte, oder auch in ein langes Glasrohr *zwei* Theile getrocknetes Cyanquecksilber. Man halte das Rohr in kaltes Wasser, oder, was im Sommer unumgänglich ist, in eine Kältemischung

Digitized by Google

eingetaucht, und giesse nun *einen* Theil Brom hinein. Die Wirkung ist sehr lebhaft. Ohne die künstliche Erkältung steigt die Temperatur so hoch, dass ein Theil des Broms verhindert wird, mit dem Cyanquecksilber in Berührung zu kommen. Es bilden sich Bromquecksilber und Bromcyan. Das letztere krystallisirt bald im obern Theile der Röhre, in langen Nadeln, umgeben von Bromdampf, welcher allmählich verschwindet, wenn man ihn durch Condensation auf das Cyanquecksilber zurücktreten lässt. Nun bringt man an das Ende der Röhre eine kleine Vorlage, kühlt dieselbe wohl ab, und treibt bei einer sehr gelinden Wärme das Bromcyan in dieselbe. Serullas. — 2) Man fügt so lange Brom zu wässriger Blausäure, als noch dessen Farbe verschwindet, und die Flüssigkeit anfängt röthlich zu werden. Wegen der Wärme-Entwicklung, welche hiebei Statt findet, muss das Gefäss in eine Kältemischung gesetzt werden. Das Zufügen des Broms darf desshalb auch nur in sehr kleinen Portionen geschehen. Es bilden sich sogleich weisse, spiesige Krystalle, die so schnell zunehmen, dass in kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einer dicken Masse gesteht. Man presst nun entweder die Krystalle zwischen Löschpapier bei einer Kälte unter 0°, oder besser man entwickelt durch gelindes Erwärmen, aus dem, aus Bromcyan und Hydrobromsäure, bestehenden Gemenge, das Bromcyan.

Digitized by Google

Eigenschaften. Weisse, lange, sehr zarte und lockere Nadeln; hat in seinen physischen Eigenschaften so viel Aehnlichkeit mit dem Jodcyan, dass man es leicht mit demselben verwechseln kann, vor allem, wenn es Nadelform besitzt. Bei + 4° wird es flüssig, Lc., und bei + 15° C. nimmt es Gasform an. Beim Erkalten krystallisirt es augenblicklich. Sein Geruch ist dem, des Jodcyans sehr ähnlich, und wie dieser höchst durchdringend und stechend, zugleich nach Brom und Cyan, reitzt die Augen stark zu Thränen; schmeckt äusserst beissend. Lakmus- und Curcuma-Papier entfärbt es, und röthet auch im Wasser gelöst, nicht Lakmus. Wirkt äusserst giftig. Ein Gran davon in wenig Wasser gelöst, und mittelst eines Trichters in die Speiseröhre eines Kaninchen gebracht, tödtete dieses sogleich, und wenigstens eben so plötzlich, als es Blausäure gethan haben würde. Serullas.

	M. G.			Maas.	Sp. Gew.
Cyan	1 26	25,55	Cyangas	1	1,8026
Brom	1(?) 75,76	74,45	Bromgas	1(?)	5,0000
Bromcyan	1 101,76	100,00	Bromcyangas	2	3,4013

Zersetzungen. Auf glühende Kohlen geworfen, scheint es unzersetzt zu verdampfen. Phosphor in einer Glasröhre damit langsam erwärmt, bildet mit einem Theile Bromcyan, Bromphosphor; wobei jedoch der grösste Theil unverändert verdampft. Antimon im Bromcyandampf

Digitized by Google

erhitzt, bildet Brom-Antimon unter Ausscheidung des Cyans. Ebenso erzeugt Quecksilber mit der conzentrirten Auflösung des Bromcyans Bromquecksilber, und scheidet das Cyan aus. Die wässrige Auflösung des Bromcyans langsam zur Trokne verdunstet, lässt als Rückstand hydrobromsaures Ammoniak. Mit wässriger schwefeliger Säure zerfällt das Bromcyan in Schwefelsäure, Blausäure und Hydrobromsäure, ohne Zweifel durch Zersetzung des Wassers, indem dessen Sauerstoff an die schwefelige Säure, der Wasserstoff aber an das Cyan und an das Brom tritt. Mit einer Lösung von kaustischem Kali zusammengebracht bildet sich, nach Serullas, blausaures und hydrobromsaures Kali, ohne Bildung von cyansaurem Kali. Dampft man die wässrige Lösung ab, löst die trockne Masse, die grösstentheils aus kleinen Würfeln besteht, wieder in Wasser auf, und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man ein Gemenge von Cyansilber, Bromsilber und bromsaurem Silber; denn behandelt man den Niederschlag mit Ammoniak, und schlägt das Aufgelöste wiederum durch eine Säure nieder, so erhält man einen Niederschlag, der auf glühende Kohlen geworfen verpufft, wie bromsaures Silberoxyd. Vitriolöl, Salpetersäure und Salzsäure lösen das Bromcyan auf, ohne es zu zersetzen.

Verbindungen. a) Mit Wasser: Das Bromcyan löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf, und die etwas gelblich gefärbte Lösung besitzt

ganz den Geruch und Geschmack des Bromcyans, und röthet weder Lakmus, noch Curcuma.

b) Mit Kalium. (?)

c) Mit Alkalien. Wässrige Alkalien verbinden sich in grosser Menge mit einer Auflösung von Bromcyan. Man erhält eine Flüssigkeit, welche Lakmus entfärbt, und aus welcher zugesetzte Säure wahrscheinlich wieder einen Theil unzersetztes Bromcyan ausscheidet, denn die Flüssigkeit riecht hierauf wieder nach Bromcyan.

d) Mit Eisenoxydsalzen giebt das Bromcyan einen grünen Niederschlag.

e) Mit Alkohol.

Brom mit Metallen.

Die Verbindungen des Broms mit den Metallen, oder die Brommetalle bilden sich: 1) Durch Zusammenbringen eines Metalls mit Brom. Die Vereinigung geschieht oft schon, wie bei Antimon, Arsenik, Zinn, Kalium, unter heftiger Feuer-Entwicklung, besonders wenn das Metall im gepulverten Zustande mit dem Brom in Berührung kommt. Das Kalium entwickelt so viel Wärme und Licht, dass eine Verpuffung entsteht, die heftig genug ist, um die Glasgefässe, mit welchen man arbeitet, zu zersprengen, und das Produckt der Verbrennung weit umher zu schläudern; bei andern Metallen ist zu Bewirkung der

Digitized by Google

Verbrennung eine höhere Temperatur nothwendig, wie bei Eisen, Wismuth, Quecksilber; während noch andere Metalle, wie Platin, Silber, Gold, bei keiner Temperatur sich mit dem Brom verbinden. — 2) Wenn man Bromgas über solche Metalloxyde leitet, deren Metalle grössere Affinität zum Brom als zum Sauerstoff haben, wo sich, wenn das Metalloxyd 1 M. G. Sauerstoff enthält, halb so viel Masse Sauerstoffgas entwickelt, als Bromgas absorbirt wird; dieses erfolgt beim Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei den Alkalien erst in der Rothglühhitze. Lässt man Brom in Dampfgestalt, über rothglühendes Kali, Natron, Baryt und Kalk streichen, so zeigt sich ein lebhaftes Weissglühen. (Es gelang nicht, die Magnesia und die Thonerde auf dieselbe Weise zu zerlegen. Das Brom cirkulirte um diese rothglühenden Erden herum, ohne auch nur Spuren von Sauerstoffgas daraus zu entwikkeln. Zinkoxyd erlitt eben so wenig eine Veränderung durch die Einwirkung des Broms, welche von einer hohen Temperatur unterstützt war). Diejenigen Oxyde, welche das Brom zu zersetzen vermag, scheinen sich doch dieser Veränderung zu entziehen, wenn sie an eine mächtige Säure gebunden sind. Vergeblich versuchte Balard aus rothglühendem schwefelsaurem Kali Sauerstoffgas zu entwickeln, indem er Bromdämpfe darüber streichen liess. Nicht so verhält es sich, wenn die Säuren nur geringe Verwandtschaft zu

Digitized by Google

dem Oxyde besitzen. Die kohlensauren Alkalien können in der That von Brom zersetzt werden, und liefern ein Gas, welches aus 2 Volumen kohlensaurem- und 1 Volumen Sauerstoffgas besteht. — 3) Durch Zusammenbringen mehrerer Metalle mit hydrobromsaurem Gas, theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur. (s. S. 35.) — 4) Wenn man Metalloxyde mit Hydrobromsäure zusammenbringt, wo einige bei gewöhnlicher, andere bei höherer Temperatur in Wasser und Brommetalle zerfallen. (S. 39.) Die Brommetalle sind sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur fest; viele jedoch sind bei geringer Wärme schmelzbar (Antimon, Arsenik, Zink, Wismuth,) und grösstentheils flüchtig. Sie werden sämmtlich zersetzt durch Chlor, unter Bildung eines Chlormetalls, und bei hinreichendem Brom, in Chlorbrom. Salzsaures Gas zersetzt sie in der Glühhitze, unter Abscheidung eines gleichen Maases hydrobromsauren Gas. Conzentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure scheiden aus den Brommetallen Brom aus, das bei einigen mit hydrobromsaurem und schwefeligsaurem Gas gemengt ist (Bromkalium, Natrium). Die Brommetalle lösen sich mit wenigen Ausnahmen in Wasser auf, und werden zu hydrobromsauren Salzen. Balard.

Mehrere Brommetalle gehen unter einander Verbindungen ein, und stellen Salze dar, die nach den Ansichten einiger Chemiker, wie Bonsdorff

und Boulay als einfache Salze, gleich den Oxyd- und Schwefelsalzen betrachtet, von andern aber, als Doppelsalz angesehen werden. Die Entscheidung dieser Frage gebührt keinem mehr, als Berzelius, welcher in seiner wichtigen Abhandlung über die Schwefelsalze diese Erörterung zuerst veranlasst hat. In Folgendem werde ich, ohne jedoch der 2ten Ansicht entschieden beizutreten, diese Verbindungen als Doppelsalze betrachten. Ohne Zweifel wird Berzelius in seinem 8ten Jahrberichte hierüber vollkommen entscheiden, und auch die Grenzen zwischen Salz und Doppelsalz festsetzen, welche Begriffe in neuester Zeit mit dem Begriff chemischer Verbindung gleichbedeutend zu werden anfiengen.

Ausser den Verbindungen der Brommetalle unter sich, gehen dieselben auch mit Oxyden desselben Metalls Verbindungen ein (Brom-Antimon mit Antimonoxyd), *Oxybromure*. Diese Verbindungen treten bei wiederholten Waschungen mit Wasser, an dieses, das in ihnen enthaltene Brommetall gänzlich ab. Die Oxyd-Brommetalle geben, wenn man sie auch beim Punkte der anfangenden Zersetzung getrocknet hat, dennoch bei stärkerer Erhitzung in einem Rohre Wasser, Oxyd und Bromür. Diese Eigenschaften haben Serullas bestimmt anzunehmen, dass das Wasser nicht im Zustande des Hydrats in diesen Verbindungen existirte, sondern diese nur Sub-Hydrobromate wären, welche bei einer stärkeren

Digitized by Google

Erhitzung, zur Bildung von Wasser und einer der Sauerstoffmenge des überschüssigen Oxyds entsprechenden Menge von Brommetall Veranlassung geben, was gleichsam den Uebergang eines hydrobromsauren Salzes in Brommetall versichtlichen würde.*) —

Gay-Lussac, Thenard und Chevreul haben hinsichtlich dieses letztern Punktes die Bemerkung hinzugefügt, dass die Thatsachen, obgleich wohl beobachtet, dennoch nicht hinreichend seyen, um die bisher über diese Verbindungen angenommene Meinung zu ändern; es würde also diese Beobachtung Serullas, nur ein neues Beispiel von der Hartnäckigkeit geben, mit welcher gewisse Verbindungen das Wasser zurückhalten. Auch die Eigenschaft dieser Verbindungen schon durch bloses Waschen mit Wasser in Oxyd und Brommetalle zerlegt zu werden, möchte der Serullas'schen Ansicht nicht zu Gunsten sprechen.

Auch mit einigen Metalloxyden verbindet sich das Brom unter gewissen Umständen und erzeugt Verbindungen, die den Chlor-Metalloxyden in den äussern Eigenschaften vollkommen ähnlich sind. Sie entwickeln in höherer Temperatur Sauerstoffgas. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, selbst Kohlensäure scheiden aus denselben Brom aus; oxydiren viele Metalle bis zur höchsten Oxydation; zerstören organische Farben etc.

*) Annal. de chem. xxxviii. Pogg. Annal. xiv. 113.

Die Chloralkalien haben kürzlich zu lebhaften Discussionen Veranlassung gegeben, und namentlich hat Berzelius eine höchst scharfsinnige Theorie über deren Zusammensetzung aufgestellt. Bei den Artikeln Bromkali und Bromkalk werde ich hierüber ein Mehreres mittheilen.

Die meisten Brommetalle haben mit den entsprechenden Chlormetallen analoge Zusammensetzung; denn 1 Maas salzsaures Gas scheidet aus den Brommetallen genau 1 Maas hydrobromsaures Gas aus.

Kalium und Brom.

A. Bromkalium. Das Kalium verbindet sich unter heftiger Feuer-Entwicklung bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Brom und verbrennt zu Bromkalium. — Bromgas über glühendes Kali geleitet, bildet Bromkalium unter Ausscheidung des Sauerstoffgases. — Hydrobromsäure und Kalium erzeugt in hoher Temperatur Bromkalium, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Balard. Man bereitet das Bromkalium: 1) Durch Sättigen von reinem oder kohlensaurem Kali mit Hydrobromsäure, die man nach S. 33. angegebener Methode bereitet hat, und dampft ab. — 2) Die Krystalle, welche man nach der Balard.'schen Brom-Ausscheidungs-Methode erhält, wenn man den Bromäther mit Kali behandelt, sind ein Gemenge von Bromkalium mit bromsaurem Kali, nebst etwas salzsaurem

Digitized by Google

Kali. Balard. — 3) Man bereitet sich nach Serullas, durch Schmelzen von krystallisirtem, zuvor geröstetem Brechweinstein, Antimonkalium, schüttet dessen Pulver so lange in eine nicht zu conzentrirte weingeistige Bromlösung, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und dampft nach dem Filtriren die Flüssigkeit zur Krystallisation ab. — 4) Man löst Brom in Weingeist auf, und fügt so lange in Weingeist gelöstes Aetzkali hinzu, bis die Flüssigkeit anfängt entfärbt zu werden, dampft ab und glüht. Bei dem Glühen des auf diese Art bereiteten Bromkaliums schwärzt es sich, und es scheidet sich Kohlenstoff (aus dem Weingeist herrührend) ab, wenn man es wieder auflöst. †) Dampft man es wieder ab, so bräunt es sich aufs Neue, ohne jedoch die Neutralität zu ändern. Liebig. — 5) Man löst in wässrigem Kali so viel Brom auf, bis die Flüssigkeit sich etwas röthlich färbt. Die erhaltene Lösung welche aus bromsaurem und hydrobromsaurem Kali besteht, wird entweder zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt, die zurückgebliebene Masse in Wasser gelöst, vollständig mit Hydrobromsäure gesättigt, und zur Krystallisation abgedampft; oder 6) man leitet so lange hydrothionsaures Gas hindurch,

†) Da das Brom grösstentheils etwas Bromkohlenstoff oder Bromkohlenwasserstoff enthält, so muss, um das Bromkalium rein zu erhalten, dasselbe immer geglüht werden.

Digitized by Google

bis alles bromsaure Kali in hydrobromsaures verwandelt ist, und die Flüssigkeit daher anhaltend nach Hydrothionsäure riecht; filtrirt, kocht auf, zum Verjagen der überschüssigen Hydrothionsäure, fügt noch Kali hinzu, bei überschüssiger Hydrothionsäure, oder Hydrobromsäure bei überschüssiger Basis, dampft ab, und lässt krystallisiren.

Auf welche Weisse man auch das Bromkalium bereiten mag, so hat es doch nach Balard immer die nämlichen Eigenschaften. Nach demselben nimmt es, wenn man es aus seiner Auflösung in Wasser krystallisiren lässt, gewöhnlich die Gestalt von Würfeln an, zuweilen die von langen rechtwinklichen Paralellipeden. Nach Liebig soll die Würfelgestalt stets beigemischtes Kohlsalz anzeigen; denn in seinem reinen Zustande, wie er es durch mehrmaliges Glühen und Umkrystallisiren erhielt, lieferte es ihm immer vierseitige starkglänzende Tafeln. Ich habe bei Bereitung von $^1/_8$ bis $^1/_4$ Ctr. nach der Methode 5) anfangs immer starkglänzende, silberweisse Würfel erhalten, und erst späterhin krystallisirten vierseitige Säulen, welche jedoch stets mit bisweilen vorzüglich grossen Würfeln verwachsen waren, bisweilen waren die Krystalle ganz spiesig. Uebrigens konnte ich in den Würfeln nie Beimischung von Chlor finden. Der Geschmack ist nach Balard stechend. In der Wärme verknistert es, und schmilzt im feurigen Fluss, ohne

Digitized by Google

Veränderung zu erleiden. Nach Balard geben 1,27 Gran Bromkalium durch Behandlung mit Schwefelsäure 97,3 schwefelsaures Kali. Nach Liebig 2,521 Bromkalium 4,041 Bromsilber.

	M. G.			Liebig.	Balard.
Kalium	1	39,2	34,10	34,11	34,30
Brom	1	75,76	65,90	65,89	65,70
Bromkalium	1	114,96	100,00	100,00	100,00

Von Chlor wird es in einer erhöhten Temperatur zerlegt; es wird Brom entwickelt, und Chlorkalium gebildet. Das Jod hat keine Wirkung auf dasselbe, selbst nicht in einer hohen Temperatur; hingegen entwickelt das Brom, welches man über geschmolzenes Jodkalium streichen lässt, viollette Dämpfe in reichlicher Menge. Die Borsäure kann dasselbe in der Rothglühhitze nicht zerlegen, wenigstens wenn man keine Wasserdämpfe über das erhitzte Gemenge hindurchgehen lässt; in diesem Falle entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. Balard. Die Krystalle lösen sich in Wasser mit einer bedeutenden Erkältung auf. Sie sind in warmem Wasser löslicher, wie im kalten, und eine warme Lösung lässt beim Erkalten einen Theil herauskrystallisiren. Es löst sich auch in Alkohol, doch in geringer Menge.

B. Hydrobromsaures Kali. Bildet sich beim Auflösen des Bromkaliums in Wasser, oder beim Sättigen von Kalilösung mit wässriger Hy-

drobromsäure. Nur im aufgelösten Zustande bekannt, und zerfällt beim Krystallisiren in Bromkalium und Wasser.

	M. G.		
Kali	1	47,20	38,38
Hydrobromsäure	1	76,76	61,62
Hydrobromsaures Kali	1	123,96	100,00

C. Hydrobromigsaures Kali. Nach Balard nimmt eine Auflösung von Bromkalium nicht mehr Brom auf, als Wasser. Diese Angabe ist jedoch grundfalsch. Eine Lösung von 1 Bromkalium in 6 Wasser, nimmt genau noch einmal so viel Brom auf, als schon darin enthalten ist, und erzeugt damit eine röthliche Flüssigkeit. Durch gelindes Erwärmen entweicht jedoch sämmtliches zugesetzte Brom, und es bleibt eine farblose Flüssigkeit. Eine Lösung von Bromkalium in gleichen Theilen Wasser nimmt noch zweimal soviel Brom auf, und die Vereinigung besonders der letzten Antheile Brom ist mit grosser Wärme-Entwicklung verbunden, die so hoch steigt, dass alles Brom, welches noch mehr hinzugefügt wird, sogleich unter Aufbrausen entweicht. Es bildet eine schwarzbraune, dickliche Flüssigkeit, die sich jedoch unverändert mit Wasser mischen lässt, ohne Brom auszuscheiden. Durch Erwärmen oder Aussetzen an die Luft entweicht das überschüssige Brom.

Digitized by Google

D. Bromkali. Brom mit kohlensaurem Kali zusammengebracht erzeugt ganz eine ähnliche Verbindung wie Chlor. Sie besitzt eine gelbliche Farbe, bleicht und zerfrisst Papier, und hat ganz den Geruch der Chloralkalien. Die Chlor-Verbindung wurde lange Zeit hindurch als aus Chlor und Metalloxyd zusammengesetzt angesehen. Da aber reines Kali das Chlorgas reichlich verschluckt und sich vollständig in salzsaures und chlorsaures Kali verwandelt, ohne Chlorkali zu erzeugen, kohlensaures Kali aber schon durch die kleinste Menge Chlor die Eigenschaft erhält, Lakmus, Curcuma und andere Pflanzenstoffe zu zerstören, so nimmt L. Gmelin *) an, dass in diesem Falle die Affinität des einfach- oder des doppelt-kohlensauren Kali's zum Chlorkali die Bildung von Chlorkali möglich mache. Das Chlor nimmt allmählich die Hälfte des Kali's auf, drängt sämmtliche Kohlensäure auf die andere Hälfte zusammen, und verwandelt diese in doppelt kohlensaures Kali, welches auch zum Theil-herauskrystallisirt. Ist noch mehr Chlor vorhanden, so treibt es, in der Kälte langsamer, in mehreren Tagen, in der Hitze schneller, sämmtliche Kohlensäure aus, und da mit der Zerstörung des kohlensauren Kali's auch das Bestehen des Chlorkali's unmöglich gemacht ist, so zerfällt

*) Dessen Hdbuch 3te Auflage I. 556.

Digitized by Google

dieses, mittelst Wasser-Zersetzung, völlig in salz- und chlorsaures Kali.

Berzelius, welcher schon in seinem zu Stockholm 1817 erschienenen Lärbok i Kemien I. Del. Andr. Upl. p. 489. 628. 631. diese Verbindung, als aus chloriger Säure (Chloroxyd) und Metalloxyd zusammengesetzt ansah, hat vor Kurzem *), veranlasst durch eine sehr weitläuftige Abhandlung des Emil Max Dingler **), welcher durch einige Versuche die Sache dahin festsetzte: »dass unter den einfachen nicht metallischen Körpern das Jod und das Chlor die Eigenschaft haben, sich mit den Metalloxyden zu vereinigen und damit salzartige Verbindungen darzustellen; dass das Jod *sich* wie der Blaustoff geradezu mit den Metalloxyden vereinige; das Chlor hingegen sich *mit den* Metalloxyden nur dann verbindet, wenn diese selbst zuvor eine chemische Verbindung mit Wasser eingegangen haben, oder also im Zustande der Hydrate sind, und es in seiner Vereinigung mit diesen Körpern seine chemische Eigenschaften beibehält u. s. w.« — diesen Gegenstand nochmals zur Sprache gebracht und seine schon früher angenommene Meinung von Neuem vertheidigt. Leitet man Chlor in Kalilösung, so nimmt Berzelius an, dass sich im Anfange chlorigsaures

*) Aus dessen Jahresbericht 1827. übersetzt von Magnus in Pogg. Annal. XII. 529.

**) Dingler's Polytechn. Journal. XXVI. 223.

Kali und Chlorkalium bilde, und dass dieses so lange fortdaure, bis dass der Kaligehalt in der Flüssigkeit auf einen gewissen Grad gesättigt ist. Nun fängt ein anderes Salz sich zu bilden an, welches durch Einwirkung des Chlors auf chlorigsaures Kali gebildet wird, und dieses Salz ist chlorsaures Kali. Als Hauptbeweiss für die Richtigkeit seiner Meinung sieht Berzelius den Umstand an: dass, wenn man in eine mit Chlorkalium gesättigte kohlensaure Kalilösung Chlor streichen lässt, sich sogleich Chlorkalium ausscheidet, das nur eine Spur von chlorsaurem Kali enthält; dieses letztere Salz ist aber, wie bekannt, so schwer löslich, dass es bei seiner Bildung sich ausscheidet. Es hatte sich folglich bei dieser Quantität Chlorkalium die ausgeschieden wurde, nicht mehr chlorsaures Kali gebildet, als aufgelöst bleiben konnte. Es ist also klar, dass sich an dessen Stelle eine neue Verbindung gebildet, die den Sauerstoff enthielt, welchen das Kalium des niedergefallenen Chlorkaliums hatte fahren lassen, und sie musste sich in der bleichenden Flüssigkeit befinden, deren eigenthümlicher Geruch, Geschmack und bleichende Eigenschaft an chlorige Säure erinnert, ganz so wie schwefeligsaure und phosphorigsaure Salze nach der in ihnen enthaltenen Säure schmecken. Auf welche Weisse Berzelius die Abwesenheit des chlorsauren Kali's in dem niedergefallenen Chlorkalium nachgewiessen hat, ist mir nicht bekannt.

Digitized by Google

Bringt man zu einer vollständig gesättigten Lösung, von Bromkalium in kohlensaurem Kali, Brom durch unmittelbares Hinzugiessen, so entwickelt sich an der Stelle, an welcher sich das Brom befindet, einige Gasblasen von kohlensaurem Gas, welches jedoch nicht mehr Statt findet, so wie man das Ganze untereinander gerührt hat. Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt eine gelbliche Farbe, und ganz den Geruch der Chloralkalien. Gleich nach dem Umrühren schlägt sich eine grosse Menge eines krystallinischen Salzes nieder. Die darüber stehende Flüssigkeit blauet anfänglich geröthetes Lakmuspapier, und nach 1 — 2 Secunden tritt Entfärbung ein.

Das abgeschiedene Salz wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als noch die geringste entfärbende Kraft wahrgenommen wurde, und das Abwaschwasser überhaupt weder eine saure noch alkalische Reaction zeigte. Der grösste Theil des Salzes hatte sich bei dieser Operation wieder aufgelöst. Die Menge des Zurückgebliebenen betrug von 6 Pfund in kohlensaurem Kali gelösten Bromkalium, wozu 2 Pfund Brom gefügt wurden, nach dem Troknen etwas über 5 Unzen. Obschon das Verhalten gegen glühende Kohlen zur Genüge zeigte, dass das Salz zum grössten Theil aus bromsaurem Kali bestand, so wurde dennoch das zurückgebliebene Salz in eine kleine Retorte gebracht, die mit einer Gas-Entwicklungsröhre

Digitized by Google

versehen war, und die letztere, nach dem die Retorte eine Zeitlang mäsig erwärmt war, unter Wasser in die pneumatische Wanne geleitet. Die Retorte wurde hierauf auf offnem Feuer bis fast zum Rothglühen erhitzt. Plötzlich entstand eine heftige Gas-Entwicklung, und das zur Aufnahme bestimmte Gefäss reichte nicht hin, alles entwickelte Gas zu fassen. Das Edukt war reines Sauerstoffgas.

Wird aber nach Abscheidung des Salzes noch mehr Brom zu der Flüssigkeit gefügt und so lange damit fortgefahren, als noch der Geruch des Broms verschwindet, so scheidet sich noch dasselbe Salz aus, jedoch nimmt dessen Menge immer mehr ab, und in dem Momente als keine Abscheidung mehr wahrgenommen wird, besitzt die Flüssigkeit die entfärbende Kraft im höchsten Maase, und behält dieselbe noch nach 8 — 10 Tagen. Setzt man die Flüssigkeit der Frostkälte aus, häufig auch ohne diese, so krystallisirt meistentheils doppelt-kohlensaures Kali heraus und hierbei scheint sich auch immer etwas Brom auszuscheiden; denn die Flüssigkeit entfärbt sodann eben so schnell wie Bromwasser. Wird die bleichende Flüssigkeit erwärmt, so entwickelt sich kohlensaures Gas, und in dem Verhältniss als dieses von Statten geht, verliert sie immer mehr ihre bleichende Eigenschaft, und beim Erkalten der Flüssigkeit sieht man deutlich bromsaures Kali herauskrystallisiren. Nach vollendeter

Digitized by Google

Gas-Entwicklung ist auch alle bleichende Kraft verschwunden.

Wenn ich recht sehe, so kann weder die eine noch die andere über die Chloralkalien aufgestellte Theorie bei den Bromalkalien eine Anwendung finden, denn nach der Gmelin'schen Ansicht, welche mir unter allen die wahrscheinlichste zu seyn scheint, bleibt die Bildung von hydrobromsaurem und bromsaurem Kali beim Hinzufügen von Brom in eine Lösung von kohlensaurem Kali unerklärt, weil nach seiner Theorie angenommen werden muss, dass in dem Momente als ein Theil des kohlensauren Kali's die Kohlensäure fahren lässt, diese sich mit Brom zu Bromkali verbindet, welches nur entweder mit noch vorhandenem einfach-kohlensauren Kali oder mit dem gebildeten doppelt-kohlensauren Kali *Bleich*flüssigkeit darstellt.

Nach Berzelius kann kein bromsaures Kali gebildet, sondern der Sauerstoff, der aus dem gebildeten Bromkalium frei wird, muss zur Bildung von bromiger Säure verwendet werden, und Dingler's Meinung hat die bedeutende Einwendung gegen sich, dass sowohl Chlor als Brom mit *reinem* aufgelösten Kali zusammengebracht durch Wasserzersetzung in hydrochlor- oder hydrobrom- und in chlor- oder bromsaures Kali zerfällt.

Ich wage es für das Bromkali eine neue Theorie aufzustellen, die ich jedoch für nichts anderes angesehen wissen will, als für eine Er-

Digitized by Google

klärung, die mir aus den bis jetzt bekannten Thatsachen die wahrscheinlichste zu seyn scheint. Kommt Brom mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zusammen, so verbindet sich ein Theil Brom mit einem Theil Kali und bildet durch Wasserzersetzung bromsaures Kali und Bromkalium; und die hierdurch ausgeschiedene Kohlensäure bildet mit einem andern Theile kohlensauren Kali doppelt-kohlensaures Kali. Da aber schon die geringste Menge Brom der Lösung die Eigenschaft ertheilt Pflanzenfarben zu zerstören, und ein Gemenge von bromsaurem Kali und Bromkalium dieses nicht bewirkt, so nimmt das gebildete doppelt-kohlensaure Kali sogleich noch ein Atom Brom auf und erzeugt damit Bleichflüssigkeit. Diese Bildung von Bleichflüssigkeit geht nun so lange von Statten, bis die Hälfte des kohlensauren Kali's in bromsaures Kali und in Bromkalium verwandelt ist, welches erstere bei einer gewissen Conzentration wegen seiner Schwerlöslichkeit zum Theil herauskrystallisirt und besonders im Winter deutlich zu beobachten ist. Bisweilen krystallisirt doppelt-kohlensaures Kali heraus; geschieht diess gegen das Ende der Operation, so wird ein Theil der Verbindung, welche die Bleichflüssigkeit darstellt, aufgehoben und es wird Brom frei. Wird nun die Flüssigkeit erwärmt oder längere Zeit sich selbst überlassen, so siegt die stärkere Natur des Broms plus der Affinität des Kali's zu den beiden stärkern Säu-

Digitized by Google

ren des Broms über die schwächere Kohlensäure, es bildet sich von Neuem unter Entwicklung von kohlensaurem Gas bromsaures Kali und Bromkalium, und dieses geht so lange von Statten, als noch Kohlensäure vorhanden ist. Mit deren völligem Ausscheiden ist auch dem Bestehen der Bleichflüssigkeit ein Ende gemacht. Dieselbe Flüssigkeit erhält man, wenn man zu einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali in Wasser gelöstes Brom fügt. Es findet anfangs nur schwache Kohlensäure-Entwicklung Statt, wogegen durch gelindes Erwärmen die Bildung von den beiden Bromsalzen sogleich beginnt. Wie nun diese Verbindung von Brom mit doppelt-kohlensaurem Kali zu betrachten ist, möchte schwer zu entscheiden seyn; immer aber lässt sich mit Bestimmtheit annehmen, dass die Vereinigung des Kali's mit der, wenn auch schwachen, Kohlensäure der Einwirkung des Broms Grenzen setzt, die erst durch längere Zeit oder durch Wärme erhöhte Thätigkeit überschritten werden müssen. Vielleicht wäre es möglich die Bleichflüssigkeit als eine ternäre Verbindung zu betrachten, die gleichsam als eine organische nur mit schwachen Affinitäten zusammengehalten ist. Sie als eine doppelte Verbindung von kohlensaurem Kali mit kohlensaurem Brom anzusehen, mag wohl mit Recht als eine Ungereimtheit verworfen werden.

Eine andere Art von Bleichflüssigkeit, die jedoch in der organischen Farbe und Geruch zer-

Digitized by Google

störende Kraft mit der ebenbeschriebenen übereinkommt, erhält man: wenn einer *sehr verdünnten reinen* Kalilösung Brom hinzugefügt wird. Wie wir im vorigen Falle die Kohlensäure als Hinderniss angenommen haben, dass das Brom nicht sogleich mit dem Kali bromsaures und hydrobromsaures Kali bilden kann, eben so giebt in diesem die grosse Verdünnung mit Wasser ein solches ab; denn durch dieselbe kommen die Atome beider Körper zu weit von einander zu liegen, so dass das Kali nicht mehr mit einer Kraft auf das Brom wirken kann, die gross genug wäre dasselbe zur Wasserzersetzung zu bestimmen; und hierin ist auch der Grund zu suchen, dass selbst reine conzentrirte Kalilösung mit Brom nie vollständig neutrale Salze liefert, indem die beiden Körper gegen das Ende der Operation in zu grosser Verdünnung auf einander wirken.

Ueber noch mehreres hierher gehörige vergl. man den Artikel Bromkalk.

E. Bromsaures Kali. 1) Man entwickelt aus Bromkalium, Braunstein und mit halb Wasser verdünnter Schwefelsäure durch mäsiges Erwärmen Bromgas, und leitet dasselbe in eine ziemlich conzentrirte Lösung von reinem Kali, bis dieselbe eine röthliche Farbe annimmt. Es scheidet sich, im Winter sogleich, ein krystallinischer pulveriger Körper aus von bromsaurem Kali, welchen man in Wasser löst und durch Erkalten krystallisiren lässt. — 2) Man löst in einer hin-

Digitized by Google

reichenden Menge conzentrirter Kalilauge so lange Brom auf, bis die Flüssigkeit sich röthlich färbt. Das bromsaure Kali, welches sich sogleich niederschlägt, wird wie in 1) gereinigt. Balard. — 3) Man bringt Chlorbrom mit Kalilösung zusammen, wo sich neben salzsaurem Kali auch bromsaures erzeugt (s. S. 25.) und trennt beide Salze durch Krystallisation. — 4) Man leitet in eine Auflösung von kohlensaurem Kali so lange Bromgas, als noch dasselbe verschluckt wird, wobei man das Gefäss, in welcher sich die Lauge befindet, in ein anderes mit heissem Wasser gefülltes hineinstellt und solches so oft erneuert, als es kalt zu werden anfängt. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt der grösste Theil des bromsauren Kali's, welches durch Auflösen in heissem Wasser, Filtriren und Krystallisiren besonders von der Kieselerde gereinigt wird.

Ganz kleine körnige Krystalle; aus einer heissen Auflösung schlägt es sich in zusammengruppirten Nadeln nieder; lässt man es durch Verdampfen krystallisiren, so setzt es sich in krystallinischen Blättern von mattem Glanz ab. Balard. Schmilzt bei gelinder Wärme wie Salpeter, ohne Zersetzung. Luftbeständig. Schmeckt kühlend wie Salpeter. In kaltem Wasser wenig, ziemlich reichlich in kochenden löslich, beim Erkalten der Lösung sich grösstentheils wieder abscheidend. In Alkohol wenig löslich.

Digitized by Google

Zwanzig Gran bromsaures Kali lieferten vierzehn Gran Bromkalium.

		M. G.		
Kali	1	47,2	28,90	28,74
Bromsäure	1	115,76	71,10	71,26
Bromsaures Kali	1	162,96	100,00	100,00

Auf glühende Kohlen geworfen schmilzt es wie Salpeter, und verwandelt sich in Bromkalium unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Gepulvert mit Schwefelblumen oder sonst brennbaren Körpern vermischt, verpufft es durch den elektrischen Funken, so wie auch durch den Schlag mit grosser Heftigkeit. Die Säure des bromsauren Kali's zersetzt sich unter hydrogenisirenden Einwirkungen eben so, als wenn sie frei wäre; auch die schwefelige Säure, die Hydrothion-, die Hydrobrom- und die Salzsäure reagiren auf das bromsaure Kali und bewirken, die drei ersten eine Abscheidung von Brom, die letztere eine Verbindung von Brom mit Chlor. Balard. Wird durch Vitriolöl unter heftigem Knistern in Brom und Sauerstoffgas und in schwefelsaures Kali zerlegt; bei Gegenwart brennbarer Körper wie Schwefel, Harz etc. werden diese durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas entzündet.

F. Bromcyankalium. (?) Dampft man diese Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Brom-

cyan mit einer Kalilösung zusammenbringt zur Krystallisation ab, so erhält man kleine Würfel; in Wasser gelöst giebt es mit Eisensalzen ein blauer Niederschlag, und mit salpetersaurem Silberoxyd ein Niederschlag, der sich zum Theil wieder in Ammoniak löst; wahrscheinlich nur ein Gemenge von Bromkalium und Cyankalium mit etwas bromsaurem Kali (S. 73.).

Sie besitzen einen brennenden hintennach kühlenden Geschmack; leicht in Wasser löslich. Säuren entwickeln keinen Cyan.

G. Bromcyankali (?). S. 73.

Natrium und Brom.

A. Bromnatrium. Die Wirkung des Broms auf Kalium ist noch nicht untersucht; sie möchte sich jedoch gleich der Wirkung des Broms auf Kalium verhalten. Das Bromnatrium kann dargestellt werden durch so langes Glühen des hydrobromsauren Natrons, als sich noch Wasser entwickelt. Kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden; leicht in Wasser löslich.

B. Hydrobromigsaures Natron. Aufgelöstes hydrobromsaures Kali verhält sich zu freiem Brom ganz wie die Lösung von hydrobromsaurem Kali.

C Hydrobromsaures Natron. Seine Bildung und Darstellung ist wie beim Bromkalium.

Digitized by Google

Krystallisirt mit Krystallwasser; schmilzt unter Verflüchtigung des Wassers, und wird zu Bromnatrium.

D. Bromsaures Natron. Wird wie das bromsaure Kali bereitet. Bildet deutlich kubische, kleine, starkglänzende Krystalle, ohne Krystallwasser. Schmilzt in der Hitze wie das bromsaure Kali, und zerfällt in höherer Temperatur in Sauerstoffgas und in Bromnatrium. Verpufft auf glühenden Kohlen; und explodirt mit brennbaren Körpern vermischt, durch den Schlag. Schwierig in Wasser löslich. †)

Baryum und Brom.

A. Brombaryum. Bromgas über glühenden Baryt geleitet bildet unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Brombaryum. Hydrobromsaurer Baryt verwandelt sich durch Glühen in Brombaryum. Balard.

B. Hydrobromsaurer Baryt. 1) Man bereitet sich durch Glühen des schwefelsauren Baryts mit Kohle Schwefelbaryum, zersetzt es durch Hydrobromsäure, verjagt durch Erhitzen sämmtliche Hydrothionsäure, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. — 2) Die ätherische Bromlösung wird mit Barythydrat geschüttelt; es bildet neben hydrobromsaurem Baryt auch Bromsäure.

---

†) Weder beim Natron noch beim Kali konnte ich ein saures oder basisches bromsaures Salz darstellen.

Digitized by Google

Balard. — 3) Man sättigt entweder kohlensauren oder reinen Baryt mit Hydrobromsäure, dampft ab und lässt krystallisiren. Der hydrobromsaure Baryt stellt nach Balard zusammengruppirte, undurchsichtige Warzen vor, welche keine Aehnlichkeit mit den durchsichtigen Schuppen des Chlorbaryums haben. Nach 3) erhielt ich Nadeln, die prismatisch zu seyn schienen. Schmilzt auf glühenden Kohlen zu Brombaryum. Schmeckt fast wie salzsaurer Baryt, nur herber.

Zwanzig Gran gaben nach scharfem Glühen 18,80 Gran Brombaryum.

	M. G.			Löwig.
Baryt	1	76,60	47,17	47,15
Hydrobromsäure	1	76,76	47,27	47,28
Wasser	1	9,00	5,56	5,57
Hydrobromsaurer Baryt	1	162,36	100,00	100,00

Sehr löslich in Wasser und löst sich auch in Alkohol. Lässt man in die Auflösung kohlensaures Gas streichen, so zersetzt sie sich in kohlensauren Baryt, und in eine gelbliche Flüssigkeit, die als:

C. Hydrobromigsaurer Baryt angesehen werden kann.

D. Bromsaurer Baryt. — Darstellung. 1) Nach Balard. Man bringt Aetzbaryt mit Chlorbrom zusammen. Das sich ausscheidende Salz ist bromsaurer Baryt. — 2) Wird Brom mit in Wasser gelösten Aetzbaryt zusammen-

Digitized by Google

gebracht, so bildet sie neben hydrobromsaurem Baryt bromsaurer Baryt, welcher letztere zum grössten Theil sogleich herauskrystallisirt. — 3) Durch Zersetzung des salzsauren Baryts mit bromsaurem Kali. Bei nicht zu grosser Verdünnung scheidet sich der bromsaure Baryt sogleich aus. Nadelförmige kleine Krystalle von herbem, etwas brennendem Geschmack. In kaltem Wasser nur wenig, in siedendem leicht löslich. Auf glühenden Kohlen schmelzen sie mit grüner Farbe. Balard.

Calcium und Brom.

A. Bromcalcium. Brom über glühenden Kalk geleitet, wird absorbirt, und es entwickelt sich $^1/_2$ Maas Sauerstoffgas unter Bildung von Bromcalcium. Balard. Durch Erhitzen des hydrobromsauren Kalkes. — Weisse Masse; zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Schmeckt scharf und bitter, ähnlich dem Chlorcalcium.

Nach meiner Untersuchung:

	M. G.			Löwig.
Calcium	1	20,5	21,28	21,23
Brom	1	75,76	78,72	78,77
Bromcalcium	1	96,26	100,00	100,00

Zersetzt sich in Wasser unter Erhitzung in hydrobromsauren Kalk, und zerfliesst zu solchem an der Luft.

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

B. Hydrobromsaurer Kalk. Im Meerschwamm und Schwammsteinen. Hermbstædt. Durch Auflösen des Bromcalciums. Schmeckt ganz wie salzsaurer Kalk. Krystallisirt schwierig mit viel Wasser. Wird durch Glühen unter Entwicklung des Wassers in Bromcalcium. Sehr leicht unter starker Erkältung in Wasser löslich. Zerfliesst schnell an der Luft.

C. Basisch hydrobromsaurer Kalk. Kocht man einfach-hydrobromsauren Kalk mit Aetzkalk, so scheiden sich nach dem Erkalten feine Nadeln ab, die ganz dem $^1/_4$tel salzsauren Kalke gleichen. Er zerfällt durch Wasser in hydrobromsauren Kalk, welcher sich auflöst, und in zurückbleibenden Kalk.

D. Bromkalk. Trockner, reiner und kohlensaurer Kalk verbinden sich nicht mit Brom; Kalkhydrat und Kalkmilch aber sogleich; die Verbindung ist daher nur, wie der Chlorkalk, bei Gegenwart von Wasser möglich. — Man bringt Brom mit Kalkmilch zusammen, und trennt die gebildete Bromkalklösung durch Filtration von überschüssigem Kalk.

Gelbliche Flüssigkeit, die beim Erwärmen Brom entwickelt, bei stärkerem Sauerstoffgas giebt, und hydrobromsauren Kalk hinterlässt. Schwache Säure, selbst Kohlensäure der Luft, treiben Brom aus; mehrere Metalle und Metalloxyde werden bis zur höchsten Oxydationsstufe

Digitized by Google

gebracht; organische Farben werden zerstört — kurz der Bromkalk zeigt ganz dieselben Verhältnisse wie der Chlorkalk.

Berzelius hat in seiner Abhandlung über die bleichenden Verbindungen des Chlors diesem Gegenstande seine Hauptaufmerksamkeit gewidmet, und über die Zusammensetzung des Chlorkalkes dieselbe Theorie angenommen, die wir bereits beim Bromkali kennen gelernt haben. Wie nach Ihm das Chlorkali eine Verbindung ist von chlorigsaurem Kali mit Chlorkalium, ebenso besteht die Chlorkalklösung aus chlorigsaurem Calciumoxyd und Chlorcalcium. Es müssen sodann die Theilchen beider Salze gleichmässig vertheilt liegen, und, wenn man eine Säure hinzusetzt, muss das Calcium in dem Chlorcalcium sich auf Kosten der chlorigen Säure oxydiren, um sich mit der Säure vereinigen zu können, und es muss folglich Chlor frei werden, eben so, wie wenn man Schwefelarsenik in kaustischem Kali auflöst und eine Säure hinzufügt, dassselbe sich wiederum niederschlägt, gleich als wenn es bei seiner Auflösung nicht theilweise zersetzt worden wäre. Wäre der Chlorkalk eine Verbindung von Chlor mit Kalk, so müsste folgen: dass wenn man eine Auflösung des Chlorkalkes mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, alles Chlor in Chlorsilber und in chlorsaures Silberoxyd verwandelt seyn, und die Bleichflüssigkeit das bleichende

Digitized by Google

Vermögen verloren haben müsste. Bringt man aber zur Chlorkalklösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, indem die überschüssige Basis Silberoxyd gefällt hatte, und in dem Maase, als der Ueberschuss an Basis auf diese Weisse abnimmt, wird die Flüssigkeit immer mehr und mehr bleichend, zuletzt entsteht in einem Augenblick ein heftiges Aufbrausen, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und die bleichende Kraft ist verschwunden.

Zersetzt man die Chlorkalklösung mit einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Blei im Ueberschuss, so entsteht anfangs ein weisser Niederschlag, der aber schnell anfängt gelb zu werden. Die abgeseihte Flüssigkeit, welche nun Bleisalz im Ueberschuss enthält, bleicht eben so wie zuvor, nur schneller. Die Masse auf dem Filtrum wird fortwährend dunkler, und zuletzt braun. Diese allmähliche Oxydation des ausgefällten basischen Bleisalzes bleibt unerklärlich, wenn die Fällung von Chlorblei, die sogleich und in grosser Menge geschieht, dadurch entsteht, dass das Chlor bei seiner Verbindung mit Bleioxyd sogleich in Chlorblei und chlorsaures Bleioxyd verwandelt wurde.

Es ist also klar, dass, nachdem die Fällung von Chlorblei geschehen ist, die Lösung noch eine oxydirende Substanz enthält, welche ihre oxydirende Wirkung auf das Bleioxyd fortwäh-

Digitized by Google

rend ausübt. Bei diesem Versuche entstand keine Entwicklung von Sauerstoffgas, aber die filtrirte, bleichende Flüssigkeit trübte sich allmählich, wurde sauer und setzte einen braunen Niederschlag ab, während Chlor in derselben frei wurde. Die Entbindung von Chlor in der Flüssigkeit, während Bleisuperoxyd ausgefällt wird, kann wohl schwerlich als eine Folge der anwesenden Salpetersäure erklärt werden; auch kann man wohl nicht annehmen, dass diess auf Kosten des Wassers oder eines Theils des im salpetersauren Bleioxyd enthaltenen Bleioxyds geschehen sey; denn alsdann hätten Salzsäure und Chlorblei entstehen müssen. Dagegen kann diess nur dadurch geschehen seyn, dass das Bleioxyd, sowohl das des salzsauren als des chlorigsauren Salzes, die chlorige Säure zu Chlor reduzirte, während es sich selbst überoxydirte.

So weit Berzelius über den Chlorkalk. Dass sich die Sache beim Bromkalk anders zu verhalten scheint, werde ich in den nun folgenden Versuchen zu beweisen suchen. Die Eigenschaft der Bromsäure mit Silberoxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung darzustellen, giebt ein herrliches Mittel ab, zu entscheiden, ob die Annahme Gay-Lussac's (welche von den meisten Chemikern lange Zeit hindurch als richtig angenommen wurde), dass im Augenblicke der Zersetzung des Chlorkalkes durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor den Kalk fahren lasse und sich chlorsaures Silberoxyd

Digitized by Google

und Chlorsilber bilde, beim Bromkalk in Anwendung kommen kann.

Bringt man zu einer frisch bereiteten Bromkalklösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man sogleich einen schwarzen Niederschlag, der im Momente des Entstehens weisslich und *mit* schwarzen Streifen untermischt ist. So lange als noch ein Niederschlag entsteht besitzt die Flüssigkeit ihre bleichende Kraft, welche jedoch in dem Maase abnimmt, als Silber hinzugefügt wird. So wie nichts mehr niedergeschlagen wird, ist auch alles Bleichvermögen verschwunden. Es wird weder Brom noch Sauerstoffgas frei; ich konnte wenigstens bei häufigen Wiederholungen nie eine Gas-Entwicklung wahrnehmen.

Da die Flüssigkeit ihre Bleichkraft *verloren* hat, so sind über den Verlauf der *Operation* zwey Fälle denkbar. Ist der Bromkalk ein Gemenge von bromigsaurem Calciumoxyd und Bromcalcium, so muss durch Zersetzung mit Silber bromigsaures Silberoxyd und Bromsilber gefällt und zwar muss angenommen werden, dass ersteres unlöslich ist. Besteht der Bromkalk aber nach Gay-Lussac aus Bromcalciumoxyd, so bildet sich im Momente des Fällens bromsaures Silberoxyd und Bromsilber, und da die Bromkalklösung basisch reagirt, so muss auch noch Silberoxyd gefällt werden.

Nach der ersten Annahme muss folgen: dass wenn auch die Flüssigkeit nicht mehr bleicht,

Digitized by Google

dennoch der Niederschlag bleichende Kraft besitzen muss, oder da dieses nicht der Fall ist, müsste man mit Berzelius annehmen, dass das Silberoxyd, welches durch überschüssige Basis gefällt wurde, desoxydirend auf das bromigsaure Salz wirkt und Sauerstoffgas entwickelt. Dieses findet aber auch nicht Statt.

Untersucht man den Niederschlag, so findet man ihn zusammengesetzt, wie es der zweite Fall voraussetzen liess, aus bromsaurem Silberoxyd, Bromsilber und Silberoxyd; denn behandelt man denselben mit Ammoniak, so bleibt ein Pulver zurück, das vollkommen mit dem Silberoxyd übereinkommt. Wird die ammoniakkaliche Lösung durch eine Säure gefällt, und das Ausgefällte nach vorhergegangenem Auswaschen und Trocknen in einer kleinen Glasröhre, deren offenes Ende unter ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss taucht, geglüht, so entwickelt sich reines Sauerstoffgas ohne Spur von Brom. Bestreicht man ein Stück Papier mit dem Präpizitat, trocknet und verbrennt es, so verpufft es wie Salpeter. Um zu erfahren ob sich nicht vielleicht gegen das Ende Bromsäure bilde, wurde der Niederschlag zu verschiedenen Zeiten abfiltrirt; das Resultat war jedoch immer dasselbe. —

Bringt man aber zu der Bromkalklösung eine so unbedeutende Menge Brom, dass dasselbe kaum durch den Geruch wahrzunehmen ist, oder lässt man die Bromkalklösung einige Stunden

Digitized by Google

offen an der Luft stehen, und fällt nun mit salpetersaurem Silberoxyd, so ist der Niederschlag weiss, und eine kurze Zeit nach der Fällung lässt sich deutlich Gas-Entwicklung wahrnehmen. Filtrirt man nach vollständiger Fällung sogleich, so entfärbt die durchgelaufene Flüssigkeit fast eben so schnell; nach kurzer Zeit fängt sie an sich zu trüben, es fällt Bromsilber zu Boden, und deutlich sieht man Gasblasen in die Höhe steigen. Untersucht man den Niederschlag auf dem Filtrum, so stellt sich deutlich heraus, dass mehr Bromsilber vorhanden ist, als dem bromsauren Silberoxyd entspricht.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen: dass neutraler Bromkalk (so nenne ich die nach der oben angegebenen Methode *erhaltene* Verbindung) den ich als aus **1 M. G.** *Brom* und **1 M. G.** Kalk nebst freiem Kalk im Zustande von Kalkwasser, zusammengesetzt betrachte, durch salpetersaures Silberoxyd vollständig in Bromsilber, bromsaures Silberoxyd und in eine dem freien Kalk entsprechende Menge Silberoxyd zersetzt wird; desshalb auch nach vollständigem Fällen die Flüssigkeit keine bleichende Eigenschaft mehr besitzen kann. Enthält aber der Bromkalk ausser diesem Mischungs-Gewicht Brom noch etwas mehr, entweder durch unmittelbares Hinzufügen oder auch durch offnes Stehen an der Luft, in welchem Falle durch die Kohlen-

Digitized by Google

säure derselben ein Theil in Freiheit gesetzt wird, so können folgende drei Fälle Statt finden:

1) Ist gerade so viel freies Brom als Kalk im ungebundenen Zustande vorhanden, so bildet sich bromsaures Silberoxyd, Bromsilber und Sauerstoffgas ohne Silberoxyd, indem das Brom sogleich mit dem gefällten Silberoxyd Bromsilber erzeugt und dessen Sauerstoff in Freiheit setzt.

2) Ist mehr freier Kalk als freies Brom vorhanden, so bildet sich bromsaures Silberoxyd, Bromsilber, etwas Silberoxyd und Sauerstoffgas.

3) Ist mehr freies Brom als freier Kalk zugegen, so bildet sich Bromsilber, bromsaures Silberoxyd und Sauerstoffgas. Enthält nach vollständigem Fällen die Flüssigkeit noch salpetersaures Silberoxyd, und wird augenblicklich filtrirt, so bleicht das Filtrat anfänglich, wird aber nach kurzer Zeit trübe, weil das noch vorhandene Brom zersetzend auf das salpetersaure Silberoxyd einwirkt; es bildet sich nämlich Bromsilber unter Entwicklung von Sauerstoffgas.

Fällt man neutrale Bromkalklösung durch vollständig neutrales, salpetersaures Bleioxyd, so erhält man eine gelbe Masse, die schnell braun wird unter augenblicklicher Freiwerdung von Brom. Dass die durchgelaufene Flüssigkeit die bleichende Kraft im hösten Grade besitzt, versteht sich von selbst. Die präzipitirte Masse besteht blos aus Bromblei und Bleihyperoxyd ohne Spur von Bromsäure.

Digitized by Google

Dass sich in diesem Falle keine Bromsäure bildet, beruht, ohne Zweifel, auf der grösseren Affinität des Bleioxyds zu noch 1 M. G. Sauerstoff als zur Bromsäure, welches bei Silber das Gegentheil zu seyn scheint. Die Erklärung über diesen Vorgang wäre einfach folgende: In dem Momente als das Brom den Kalk fahren liess, verband sich ein Theil Blei mit einem Theil Brom, und der Sauerstoff, der nothwendig frei werden musste, überoxydirte einen andern Theil Bleioxyd, und da ein Theil Brom keinen Körper vorfand mit dem es sich vereinigen konnte, so musste dasselbe ausgeschieden werden. Die Oxydation des Bleies konnte nicht auf Kosten der Salpetersäure geschehn, indem Essigsäure dieselben Erscheinungen hervorbringt.

Mit Bestimmtheit möchte aus diesen Versuchen hervorgehen, dass der Bromkalk keine Verbindung von bromigsaurem Kalk mit Bromcalcium ist, denn sonst hätte bei dem Versuche mit Silber kein bromsaures Silberoxyd, (wenigstens nicht ohne Entwicklung von Sauerstoffgas) gefällt, und bei dem Versuche mit Blei hätte kein Brom entwickelt werden können; sondern der freigewordene Sauerstoff hätte zur Bildung von bromigter Säure verwendet werden müssen. Ob aber der Bromkalk nichts anderes ist als Bromcalciumoxyd, kann nicht mit gleicher Bestimmtheit behauptet werden. Vielleicht wäre es möglich, dass, da die Verbindung ohne Wasser nicht existirt,

Digitized by Google

das Hydrat-Wasser im Kalkhydrat ein gleiches Hinderniss als die Kohlensäure beim Bromkali, abgiebt, und bewirkt dass das Brom nicht sogleich seine beiden Salze erzeugt, sondern nur ein kleiner Theil davon bromsaure und hydrobromsaure Salze darstellt.

Seitdem Magnus gezeigt hat, dass Schwefelsäure mehrere einfache Körper wie Tellur, Selen, aufzulösen vermag, ohne dass noch Sauerstoff mit in die Verbindung eingeht; seitdem durch Faraday's Untersuchungen über das Chlorhydrat eine Verbindung eines einfachen Körpers mit einem Oxyd als existirend angenommen werden muss, und ich sogar gefunden habe, dass zwei einfache Körper zugleich (Chlorbrom, Bromjod mit Wasser) sich mit einem Oxyde vereinigen können, zu dessen einem Bestandtheile beide sogar eine der grössten Affinität haben, — hat die Annahme von einer Verbindung eines einfachen Körpers mit einem Oxyde gar nichts gegen sich; ja es gewinnt sogar die Gay-Lussac'sche Theorie des Chlorkalkes, auf den Bromkalk angewendet, um so mehr an Wahrscheinlichkeit, da es noch nicht gelingen konnte, eine andere Oxydationsstufe des Broms, als die der Bromsäure, darzustellen.

Auch lassen sich alle Erscheinungen nach dieser Theorie weit einfacher und ungezwungener erklären; es findet hiernach durch Zusatz einer Säure zum Bromkalk eine einfache Ausscheidung Statt. Durch Erwärmen wird das schwach ge-

Digitized by Google

bundene Brom zum Theil unverändert ausgeschieden, zum Theil aber zersetzt es das Wasser, bildet mit dessen Wasserstoff Hydrobromsäure, und setzt den Sauerstoff in Freiheit. u. s. w.

Ich kann jedoch diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne noch eine Bemerkung hinzuzufügen. Ist es erlaubt von den Brom-Verbindungen auf die verwandte Chlor-Verbindungen zu schliessen, so möchte die Annahme von Berzelius: dass wenn Chlor auf nassem Wege mit einer oxydirten Salzbasis vereinigt wird, dieselbe Zersetzung, wie bei der Verbindung des Schwefels mit einer Salzbasis entsteht, und dass, statt den Schwefel unterschwefelige Säure und Schwefel-*Metall* bildet, das Chlor ein Chlormetall und eine niedere Oxydationsstufe als die Chlorsäure *bildet*, welche sich mit dem Oxyde zu einem *Salze* vereinigt, — noch sehr des Beweisses bedürfen.

D. Bromsaurer Kalk. Man erhält ihn durch Sättigen der Bromsäure mit Kalk. Krystallisirt leicht in grossen Tafeln. Die Krystalle enthalten Krystallwasser. Verpufft lebhaft auf glühenden Kohlen. Schmeckt bitter und scharf, beinahe wie hydrobromsaurer Kalk.

Magnium und Brom.

A. Brom-Magnium. Brom über glühende Bittererde geleitet, bildet kein Brommagnium. Das Brom circulirt um die rothglühende Erde herum, ohne auch nur Spuren von Sauerstoffgas daraus zu

Digitized by Google

entwickeln, und ohne mit derselben in Verbindung zu treten. Balard; dagegen bildet sich Brommagnium, wenn man über ein inniges Gemenge von reiner Bittererde und Kohle, welches in einer Porzelanröhre bis zum schwachen Glühen erhitzt wird, Bromgas streichen lässt. Es entwickelt sich augenblicklich kohlensaures Gas ohne Bromgas, und das in der Röhre Zurückgebliebene löst sich unter starker Erhitzung und Zischen in Wasser auf, welche wässrige Lösung als hydrobromsaure Magnesia zu betrachten ist.

B. Hydrobromsaure Bittererde. Findet sich in den meisten Salzsoolen und im Meerwasser. Nicht krystallisirbares an der Luft zerfliessendes Salz, welches beim Erhitzen unter Verlust der Hydrobromsäure zu reiner Bittererde wird. Balard.

C. Brom Bittererde. Bringt man Brom zu in Wasser vertheilter Bittererde, schüttelt einige Zeit und filtrirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit die anfangs alkalisch reagirt, sodann aber entfärbt, und sich gegen Säure ganz wie Bromkalk verhält.

D. Bromsaure Bittererde. Durch Vermischen der Bromsäure mit Bittererde Auflösliches Salz gleich dem bromsauren Kalk.

E. Hydrobromsaures-Bittererde-Kali. Lässt man eine sehr verdünnte Auflösung eines Gemenges von hydrobromsaurem Kali und hydrobromsaurer Bittererde an der Luft langsam ver-

Digitized by Google

dampfen, so erhält man durchsichtige, ziemlich grosse rhombische Säulen, die dem 2 und 2 gliedrigen Krystallsysteme angehören. Sie sind luftbeständig, haben einen kühlenden, bittern, dem Borax ähnlichen Geschmack. In hoher Temperatur zerfliessen sie in ihrem Krystallwasser.

Die chemische Zusammensetzung dieses Salzes wurde auf folgende Weisse ausgemittelt. Eine Lösung wurde mit Silbersalpeter niedergeschlagen, und der Niederschlag in einem gewogenen Gläschen bis zum Glühen erhitzt. Die vom Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem das im Ueberschuss zugesetzte Silber durch ein Paar Tropfen Salzsäure entfernt war, durch Schwefelsäure zersetzt, zur Trokne gebracht, im Platintiegel geglüht und gewogen. Sodann wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Bittererde durch reines Kali präzipetirt und geglüht, die Menge des Kali's ergab sich nach Abzug der Bittererde. Der Verlust des Ganzen wurde als Wasser angenommen.

Zwanzig Gran lieferten 11,72 Brom, 0,94 Magnium, 3,13 Kalium, 4,21 Wasser, daher die Zusammensetzung.

	M. G.			Löwig.
Kali	1	47,20	17,56	18,86
Bittererde	1	20,00	7,05	5,90
Hydrobromsäure	2	159,78	60,75	59,85
Wasser	4	36,60	14,74	17,39
Hydrobroms. Bitt. Kali	1	263,58	100,00	100,00

Digitized by Google

	M. G.		
Hyd. broms. Kali	1	126,59	47,94
Hyd. broms. Bitt.	1	99,39	37,42
Wasser	4	56,00	14,74
Hydrobromsaure Bittererde Kali	1	262,89	100,00

In hoher Temperatur zerfliessen sie in ihrem Krystallwasser. Sie lösen sich leicht in Wasser, scheinen aber dadurch in die beiden das Doppelsalz constituirende Salze zerlegt zu werden; denn beim Abdampfen bei etwa 60 bis 70° R. krystallisirt Bromkalium heraus, und es bleibt eine Lauge von Brommagnium. Weingeist nimmt das Brommagnium auf, und hinterlässt Bromkalium.

Alumium und Brom.

A. Brom-Alumium. Thonerde mit Brom erhitzt erleidet keine Zersetzung. Balard. Man erhält aber Bromalumium, wenn man über, mit Kohle gemengter, in einer Porzelanröhre glühender Alaunerde Bromgas leitet; denn übergiesst man das in der Röhre sich Befindende mit Wasser, so löst sich das gebildete Bromalumium als hydrobromsaure Alaunerde auf. Der Hitzegrad, bei welchem die Zersetzung erfolgt, muss jedoch höher als bei der Bittererde seyn.

B. Hydrobromsaure Alaunerde. Man löst Alaunerdehydrat in Hydrobromsäure auf und dampft die erhaltene Lösung im Wasserbad ab. Schwer krystallisirbar, die Krystalle schei-

Digitized by Google

nen zur regulären System zu gehören. Schmeckt äuserst herb und zusammenziehend, fast wie Alaun, röthet schwach Lakmus. Verliert wie die hydrobromsaure Bittererde in der Glühhitze die Hydrobromsäure. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist.

C. Brom-Alaunerde. Brom mit Alaunerdehydrat und Wasser lange Zeit geschüttelt erzeugt keine Verbindung, die als Brom-Alaunerdehydrat betrachtet werden könnte, indem die filtrirte Flüssigkeit keine Alaunerde enthält.

Chrom und Brom.

A. Anderthalb-Brom-Chrom. Man erhält es durch Abdampfen von hydrobromsaurem Chromoxydul zur Trokne und Glühen des erhaltenen Rückstandes. Gelblich rothes Pulver.

	M. G.		
Chrom	1	28,0	19,03
Brom	1 1/2	117,58	80,97
Anderthalb-Brom-Chrom	1	145,58	100,00

B. Hydrobromsaures Chromoxydul. 1) Durch Auflösen des Anderthalb-Bromchroms in Wasser. — 2) Man übergiesst chromsaures Bleioxyd mit Hydrobromsäure, filtrirt nach einigem Schütteln die Flüssigkeit vom Bromblei ab und kocht die erhaltne Lösung eine Zeit lang. Dunkelgrüne Flüssigkeit die nicht krystallisirt.

Digitized by Google

C. Dreifach-Brom-Chrom. Nach Liebig kann man Dreifach-Bromchrom darstellen, wenn man Bromkalium, chromsaures Bleioxyd und Schwefelsäure mit einander destillirt. Ich konnte jedoch kein reines Präparat, sondern immer ein Gemenge von Brom und Bromchrom, erhalten. Das Bromchrom scheint fast dieselbe Farbe zu besitzen, wie das Brom, nur weniger dunkel zu seyn.

	M. G.		
Chrom	1	28	10,61
Brom	3	235,17	89,69
Dreifach-Bromchrom	1	263,17	100,00

Bringt man das Destillat, welches ausser Dreifach-Bromchrom auch noch freies Brom enthält, mit Wasser zusammen, so löst sich Ersteres mit Heftigkeit und unter starker Wärme-Entwicklung darin auf, und nimmt ohngefähr noch so viel Brom zu sich, als reines Wasser zu lösen vermag.

D. Hydrobromsaure Chromsäure. 1) Man löst das Dreifach-Bromchrom in Wasser auf. — 2) Man zersetzt in der Kälte chromsaures Blei durch Hydrobromsäure. Durchsichtige Flüssigkeit. Wird durch Kochen zu hydrobromsaurem Chromoxydul.

Mangan und Brom.

A. Brommangan. Man dampft das hydrobromsaure Manganoxydul zur Trockne ab, und

Digitized by Google

erhitzt den trocknen Rückstand in einer Glasröhre mit enger Mündung. Schwache rosenrothe mehr weissliche Masse, schmilzt in der Rothglühhitze.

	M. G.		
Mangan	1	28,50	24,37
Brom	1	78,39	75,63
Brom-Mangan	1	116,89	100,00

Wird das Brommangan an der Luft der Rothglühhitze ausgesetzt, so zersetzt es sich in hydrobromsaures Gas und in braunes Manganoxyd. Schwefelsäure entwickelt ein Gemenge von Hydrobromsäure und Bromgas, unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Löst sich leicht in Wasser.

B. Hydrobromsaures Manganoxydul. 1) Man löst das Brommangan in Wasser. — 2) Man löst das kohlensaure Manganoxydul in Hydrobromsäure. Die filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, hinterlässt ein schön hellrothes Pulver, das beim Erhitzen zu Brommangan wird, und zuletzt aber blos braunes Oxyd zurücklässt.

C. Hydrobromsaures Manganoxyd. Das Oxyd-Oxydul löst sich in conzentrirter Hydrobromsäure auf. Die Auflösung wird durch Erwärmen in hydrobromsaures Manganoxydul und in Brom zersetzt.

Digitized by Google

Arsenik und Brom.

A. Brom-Arsenik. So wie Arsenik mit Brom in Berührung kommt, brennt es mit lebhaftem Lichte und grosser Wärme-Entwicklung; unter einem dicken Rauche entsteht eine fast farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt.

Um diese Verbindung getrennt zu erhalten, bringt man eine gewisse Menge Brom in eine Tubulatretorte und schüttet getrocknetes, gepülvertes Arsenik durch die Tubulatöffnung hinein, aber in kleinen Portionen, damit eine zu grosse Erhitzung vermieden werde. Jedesmal muss man die Retorte ein wenig erschättern, und man sieht dann das Arsenik, auf eine eben so sonderbare Weise wie das Kalium auf dem Wasser verbrennen. Man legt nun eine Vorlage vor, und destillirt das Brom-Arsenik über.

Bei + 20° C. ist das Brom-Arsenik starr, zwischen 20 und 25° C. schmilzt es, und bei 220° C. siedet es. Im flüssigen Zustande ist es vollkommen durchsichtig und schwach citronengelb; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an, raucht aber nur schwach. Beim Erkalten erstarrt es in langen Prismen. — Die Zusammensetzung dieses Brom-Arseniks, obgleich sie sich schon durch das Verhalten desselben zum Wasser ergiebt, wurde durch mehrere Ana-

Digitized by Google

lysen von Serullas bestimmt. Er löste eine gewogene Menge Brom-Arsenik erstlich in Wasser auf, fällte das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas und hierauf die Hydrobromsäure durch salpetersaures Silberoxyd. Bei einem andern Versuche bestimmte er das Arsenik durch die Menge der Arseniksäure, welche durch Oxydation des Bromarseniks mit Königswasser entstand, und bei einer dritten die des Broms durch die Menge des Bromkaliums, welche nach Fällung des Arseniks mit Schwefelwasserstoffgas durch Sättigung der Hydrobromsäure mit Kali erhalten wurde. Nach dem Resultate mehrerer solcher Analysen bestimmt Serullas folgende Zusammensetzung:

	M. G.		
Arsenik	1	37,6	24,23
Brom	1½	117,58	75,77
Brom-Arsenik	1	155,18	100,00

Bei Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Hydrobromsäure und Arsenikoxyd. Letzteres, welches niederfällt, bleibt mit ein wenig Bromarsenik verbunden. Erstere enthält Arsenikoxyd aufgelöst. Serullas.

B. Arsenikoxyd-Bromarsenik und Wasser (basisch hydrobromsaures Arsenikoxyd?). Fällt beim Hinzufügen von Wasser zum Bromarsenik als ein weisses Pulver zu Boden. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser kann der Verbindung sämmtliches Bromarsenik entzogen werden.

Digitized by Google

Bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt zerfällt die Verbindung in Wasser, Oxyd und in Bromarsenik. Serullas.

C. Saures hydrobromsaures Arsenikoxyd. Man zersetzt Bromarsenik mit Wasser, wo diese Verbindung aufgelöst bleibt. Das Arsenikoxyd kann nicht durch Wasser entfernt werden. Serullas.

Antimon und Brom.

A. Anderthalb-Brom-Antimon. Das Antimon mit Brom in Berührung gebracht zeigt dieselben Erscheinungen wie das Arsenik; wie dieses schmilzt und brennt es, und kreist dabei auf der Oberfläche des Broms in Gestalt einer glühenden Kugel umher. Man bringt eine gewisse Menge Brom in eine Tubulatretorte, und schüttet durch den Tubulus gepulverters Antimon hinein. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich das Antimon nicht mehr entzündet. Nun legt man eine Vorlage an und hält den Hals der Retorte warm, um hier die Erstarrung zu verhindern und destillirt. Serullas.

Das Anderthalb-Brom-Antimon bleibt starr bis + 94° C. bei welchem Punkte es schmilzt; es siedet bei 270° C. Es ist farblos und krystallisirt in Nadeln.

Serullas stellte die Zerlegung auf eine ähnliche Weise wie beim Brom-Arsenik an, nur wurde, um die Abscheidung des Antimonoxyds zu ver-

Digitized by Google

hüten, der Flüssigkeit vor der Fällung mit Hydrothionsäure, Weinsteinsäure zugesetzt.

	M. G.		
Antimon	1	64,50	35,42
Brom	$1^1/_2$	117,58	64,58
Anderthalb-Brom-Antimon	1	182,08	100,00

An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer trüben Flüssigkeit. Zerfällt mit mehr Wasser, ohne Wärme-Entwicklung, in niederfallendes basisches, und in sich auflösendes saures hydrobromsaures Antimonoxyd. Kalte Salpetersäure ist ohne Wirkung auf dasselbe, erhitzte hingegen entwickelt Brom mit *Hinterlassung* eines weissen Pulvers. Ebenso wird das Brom-Antimon durch kalte Schwefelsäure nicht zersetzt, siedende aber entwickelt gleichfalls Brom. Lg.

B. Antimonoxyd-Brom-Antimon und Wasser (basisch hydrobromsaures Antimonoxyd?). Bringt man das Anderthalb-Brom-Antimon mit Wasser zusammen, so fällt ein weisses Pulver zu Boden, welches aus Brom-Antimon und Antimonoxyd besteht. Entwickelt beim Erhitzen Brom-Antimon und Wasser, während reines Oxyd zurückbleibt. Durch Waschen mit Wasser wird der Verbindung sämmtliches Brom-Antimon entzogen. Serullas.

C. Saures hydrobromsaures Antimonoxyd. Man zersetzt Anderthalb-Brom-Antimon mit Wasser, wo diese Verbindung gelöst bleibt,

Digitized by Google

Durch Verdünnen mit einer grossen Quantität Wasser schlägt sich alles Antimonoxyd daraus nieder und die Flüssigkeit enthält alsdann reine Hydrobromsäure. Serullas.

D. Brom-Schwefel-Antimon. Man leitet über, in einer Glasröhre erhitztes, Schwefel-Antimon Bromgas. Es setzt sich in den kalten Theil der Röhre eine strohgelbe strahlige Masse ab, die im flüssigen Zustande ganz durchsichtig ist. Sublimirt sich unverändert in weisslichen Dämpfen. Von unangenehmem Geruch und widrigem, saurem Geschmack. In der Luft stark erhitzt zerfällt das Brom-Schwefel-Antimon in Schwefel, schwefelige Säure und antimonige Säure. Löst sich, unter Abscheidung von Bromschwefel, Schwefel und entweichendes Brom in Salpeter- und Salzsäure auf. Zerfällt durch Wasser in Hydrobromsäure, Schwefel und Antimonoxyd.

E. Hydrobromsaures und hydrothionsaures Antimonoxyd? (Schwefel-Antimon und Brom-Antimon mit Wasser). Leitet man in saures hydrobromsaures Antimonoxyd Hydrothionsäure, so erhält man einen pomeranzengelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mässig erwärmt, Feuchtigkeit entwickelt, welche in Wasser geleitet, etwas Antimonoxyd fallen lässt, durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, und als saures hydrobromsaures Antimonoxyd zu be-

Digitized by Google

trachten ist. Das in der Röhre Zurückgebliebene besitzt eine schwarze Farbe und ist Anderthalb-Schwefel-Antimon.

Wismuth und Brom.

A. Brom-Wismuth. Wismuth vereinigt sich nicht so leicht wie Arsenik und Antimon mit Brom; blosse Berührung reicht bei gewöhnlicher Temperatur nicht hin um die Verbindung zu bewerkstelligen. Es findet nur dann eine Erhitzung Statt, wenn der Wismuth nicht rein ist, sondern, wie fast immer, Arsenik enthält; dann ist die Verbrennung der Menge des Letztern proportional.

Um die Verbindung zu erhalten, muss man gepulvertes Wismuth mit einem grossen Ueberschuss von Brom in einem langen Rohre erhitzen. Es condensiren sich dann an den Wänden des Rohres gelbliche Dämpfe, die Brom-Wismuth mit grösserem Brom-Gehalt zu seyn scheinen, und es bleibt am Boden der Röhre ein anderes Brommetall von stahlgrauer Farbe zurück, welches wie in Masse geschmolzenes Jod aussieht. — 2) Man vermischt entweder Wismuth mit einem Viertel seines Gewichts Arsenik ganz genau, oder man legirt beide Metalle, pulvert die Legierung, und trägt sie auf das in einem Rohre befindliche Brom. In Folge der bei der Verbrennung des Arseniks stattfindenden Erhitzung wird auch Brom-Wismuth gebildet, und durch Destillation

Digitized by Google

kann man das Brom-Arsenik von dem ausserordentlich wenig flüchtigen Brom-Wismuth trennen.

Das Brom-Wismuth schmilzt ungefähr bei 200° C., und ist dann hyacinthroth; beim Erkalten und Erstarren nimmt es wieder seine graue Farbe an. Es siedet bei einer dem dunkel Rothglühen nahe kommenden Hitze. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und seine Farbe geht allmählig in ein schönes Schwefelgelb über.

	M. G.		
Wismuth	1	71,	47,53
Brom	1	78,39	52,47
Brom-Wismuth	1	149,39	100,00

Durch Wasser wird es zersetzt, und zwar wenn das Wasser in sehr grosser Menge da ist, in reine Hydrobromsäure, und in Wismuthoxyd-Bromwismuth, welches sich niederschlägt. Serullas.

B. Brom-Wismuth-Hydrat? Das an der Luft oder durch geringe Befeuchtung gelb gewordene Brom-Wismuth hält Serullas für ein Hydrat desselben.

C. Wismuthoxyd-Bromwismuth und Wasser (basisch hydrobromsaures Wismuthoxyd?). Durch Zusammenbringen des Brom-Wismuth's mit Wasser, wo diese Verbindung sich ausscheidet. Zerfällt, einer hohen Temperatur ausgesetzt, in Wasser, Brom-Wismuth und in Wismuthoxyd. Serullas.

Digitized by Google

D. Saures hydrobromsaures Wismuthoxyd. Durch Zusammenbringen des Brom-Wismuths mit einer Quantität Wasser, die nicht hinreicht dasselbe, vollständig in Hydrobromsäure und Wismuthoxyd zu zersetzen. Serullas.

Zink und Brom.

A. Brom-Zink. Zink mit Brom zusammengebracht, wirkt nicht auf einander ein, selbst nicht wenn man auf erhitztes Zink Brom fallen lässt, sondern das Letztere verdampft unverändert. Man erhält aber Brom-Zink wenn hydrobromsaures Zinkoxyd in einer Glasröhre erhitzt wird, wobei sich das Brom-Zink in dem kalten Theile der Röhre in spiesige Krystalle anlegt, welche ganz dem Brom-Antimon gleichen. Im flüssigen Zustande besitzt es eine hellgelbe Farbe, wird aber beim Erstarren blendend weiss. Zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliesst mit mehr Wasser zu hydrobromsaurem Zinkoxyd. — Um die Zusammensetzung zu erforschen wurde eine gewogene Menge Brom-Zink in Wasser gelöst, und das Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gefällt und geglüht. Die Hydrobromsäure wurde durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen.

	M. G.			Löwig.
Zink	1	32,2	29,11	28,74
Brom	1	78,39	70,89	71,26
Brom-Zink	1	110,59	100,00	100,00

Digitized by Google

B. Hydrobromsaures Zinkoxyd. Wässrige Hydrobromsäure löst das Zink mit Leichtigkeit unter Wasserstoffgas-Entwicklung auf, und stellt damit eine farblose Flüssigkeit dar, die beim Abdampfen in kleinen Krystallen anschiesst. Dieselbe lösen sich leicht in Wasser ohne Zersetzung zu erleiden. Die Krystalle zerfliessen in hoher Temperatur und bilden Brom-Zink.

C. Brom-Zinkoxyd. Schüttelt man Zinkoxyd, Wasser und etwas Brom lange Zeit mit einander, so verschwindet der Geruch und die Farbe des Broms, und die filtrirte Flüssigkeit enthält nun Zinkoxyd und zerstört Pflanzenfarben.

Zinn und Brom.

A. Einfach-Brom-Zinn. 1) Durch Erhitzen von Zinn in hydrobromsaurem Gase. Balard. — 2) Durch Erhitzen des Zinns mit Einfach-Bromquecksilber. Es bildet sich Zinnamalgam und Einfach-Bromzinn. Nach 2) stellt es eine glänzende grauweisse Masse dar. Schmilzt in hoher Temperatur zu einer gelblich öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer kalten Masse erstarrt. Bis zum starken Rothglühen erhitzt entwickelt es Doppelt-Bromzinn, Einfach-Bromzinn und eine bleigraue Masse von Zinnoxydul. Mit Salpeter erhitzt bildet es Doppelt-Bromzinn und hinterlässt Zinnoxyd. In Wasser löst es sich zu hydrobromsaurem Zinnoxydul auf.

Digitized by Google

	M. G.		
Zinn	1	59,	60,05
Brom	1	38,39	38,39
Einfach-Brom-Zinn	1	97,39	100,00

B. Hydrobromsaures Zinnoxydul. Das Zinn löst sich höchst unbedeutend in kalter conzentrirter Hydrobromsäure auf; reichlicher aber in kochender, und bildet damit unter Wasserstoffgas-Entwicklung eine farblose Flüssigkeit, die sauer reagirt und beim gelinden Abdampfen galertartig wird, ohne zu krystallisiren. Dampft man die galertige Masse weiter ab, so entwickelt sich Hydrobromsäure; die Flüssigkeit, welche wieder anfängt dünnflüssig zu werden, färbt sich gelb durch sich ausscheidendes Brom. Bringt man dieselbe zur Trockne und glüht den Rückstand in einer Glasröhre, so entweicht Doppelt-Bromzinn, während Zinnoxyd zurückbleibt. An der Luft gelinde erwärmt, verwandelt es sich in hydrobromsaures Zinnoxyd. Salpetersäure bildet gleichfalls hydrobromsaures Zinnoxyd, unter Freiwerdung von Stickstoffoxydul.

C. Doppelt-Bromzinn. 1) Das Zinn brennt in Berührung mit Brom, und verwandelt sich in eine feste, weisse, krystallinisch aussehende, sehr schmelzbare und leicht verdampfbare Verbindung. Balard. — 2) Einfach-Brom-Zinn mit Brom zusammengebracht erzeugt Doppelt-Brom-Zinn. An der Luft stösst die Verbindung

Digitized by Google

nur Spuren von weissen Dämpfen aus. Sie löst sich ohne merkliche Wärme-Entwicklung in Wasser auf, und verwandelt sich in saures hydrobromsaures Oxyd. In heisse Schwefelsäure gebracht wird sie flüssig und bleibt in Gestalt ölartiger Tropfen am Boden der Flüssigkeit liegen, ohne merkliche Veränderung zu erleiden. Die Salpetersäure dagegen bewirkt in wenigen Augenblicken eine lebhafte Entwicklung von Brom. Balard.

	M. G.		
Zinn	1	59	27,28
Brom	2	156,78	72,72
Doppelt-Brom-Zinn	1	215,78	100,00

D. Doppelt-hydrobromsaures Zinnoxyd. 1) Doppeltbromzinn löst sich leicht in Wasser, und verwandelt sich durch Wasserzersetzung in Doppeltbromsaures Zinnoxyd. — 2) Man löst Zinn in Salpeterhydrobromsäure auf. — 3) Man löst Einfachbromzinn in Wasser, setzt etwas Hydrobromsäure hinzu und oxydirt mit Salpetersäure.

Blei und Brom.

A. Brom-Blei. Bildung. 1) Wenn man in eine Blei-Auflösung einige Tropfen eines in Wasser gelösten hydrobromsauren Salzes bringt, so bildet sich ein weisser Niederschlag von krystallinischem Ansehen, und im Aeussern dem

Chlorblei ähnlich. Balard, — 2) Man digerirt gelbes Bleioxyd oder Mennig mit Brom, wo sich Bromblei und Bleihyperoxyd erzeugt, kocht das Gemenge mit viel Wasser und filtrirt noch heiss, wo sich beim Erkalten Bromblei niederschlägt. — 3) Man digerirt Bleioxyd mit Hydrobromsäure. — 4) Man fügt Hydrobromsäure zu einem Bleisalze.

Nach 1) und 4) bildet es ein weisses, krystallinisches Pulver. Nach 2) weisse, glänzende, prismatische Nadeln. Es schmilzt stark erhitzt, nach Balard, zu einer rothen Flüssigkeit, welche weisse, sehr schwache Dämpfe ausstösst, die beim Erkalten zu einer Substanz von schön gelber, dem Mineralgelb ähnlicher Farbe erstarren. Jedoch fand ich, dass dieses nur dann Statt findet, wenn das Chlorblei an offener Luft geschmolzen, und einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird; schmilzt man es aber bei abgehaltener Luft, so gesteht es beim Erkalten zu einer durchscheinenden, weissen, hornähnlichen Masse, die nach dem äussern Ansehen schlechterdings nicht von dem Hornblei unterschieden werden kann.

Durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure fand ich folgende Zusammensetsung, welche sich nach Analogie des Chlorblei's schon voraus bestimmen liess.

	M. G.			Löwig.
Blei	1	104	57,03	59,20
Brom	1	78,39	43,07	40,80
Brom-Blei	1	182,39	100,00	100,00

Digitized by Google

In Gefässen stark geglüht raucht es stark, es verflüchtigt sich ein Theil davon, und das Rückständige enthält einen Ueberschuss von Base und wird gelb.

Es scheint sich in derselben Menge Wasser zu lösen, in welchem sich Chlorblei löst. Kaltes Wasser nimmt wenig auf, wird aber löslicher wenn etwas Salpetersäure, Salz- oder Essigsäure hinzugefügt wird. — Im flüssigen Zustande der Vortheilung wird das Bromblei durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt; im letztern Falle unter Entwicklung von Brom, im erstern unter Entwicklung von Hydrobromsäure. Die starke Cohäsion, welche es durch Schmelzung erlangt, macht, dass es alsdann von Salpetersäure nicht angegriffen wird; es kann sodann nur mittelst Schwefelsäure zerlegt werden. Balard.

B. Einfach-hydrobromsaures Bleioxyd. Man löst Bromblei in Wasser. Die Auflösung besitzt einen anhaltend süssen Geschmack.

C. Bleioxyd-Bromblei. 1) Man glüht Bromblei an der Luft, bis sich keine weisse Dämpfe mehr entwickeln. Die geschmolzene Masse erhärtet beim Erkalten zu einer Substanz von schön gelber Farbe. Balard. — 2) Durhh Erhitzen des kohlensauren Bleioxyds-Bromblei's unter Entwicklung von Kohlensäure.

D. Bromsaures Bleioxyd. Bromsaures Kali giebt mit einer conzentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Nieder-

Digitized by Google

schlag, welcher sich in einer grössern Menge Wasser wieder auflöst. Balard. Durch Digeriren des gelben und rothen Bleioxyds mit Wasser und Brom, erhält man braunes Oxyd und Bromblei ohne Bildung von Bromsäure.

E. Kohlensaures Bleioxyd-Bromblei. Gleiche Misch. Gewichte kohlensauren Bleioxyds und Bromblei eine Zeit lang mit Wasser gekocht, bilden eine unlösliche Verbindung die leicht schmilzt, und bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure zu Bleioxyd-Bromblei wird.

F. Phosphorigsaures Bleioxyd-Bromblei. Man zersetzt Anderthalb-Bromphosphor durch wässriges reines Kali, und präzipitirt die erhaltene Lösung durch essigsaures Bleioxyd. Weisses Pulver; tritt an kochendes Wasser das Bromblei ab.

G. Phosphorsaures Bleioxyd-Bromblei. Der Dritthalb-Bromphosphor wird durch wässriges Kali neutralisirt, und die neutrale Flüssigkeit durch ein Bleisalz niedergeschlagen. Verliert durch Kochen mit Wasser das Bromblei.

H. Bromblei-Bromkalium. Zu einer möglichst conzentrirten Lösung von Bromkalium in Wasser, wird ohngefähr eine gleiche Menge einer gleichfalls conzentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gefügt, und filtrirt. Durch gelindes Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit erhält man ganz kleine octaedrische Krystalle

Digitized by Google

von Bromblei-Bromkalium. Sie sind bloss in wenig Wasser löslich und zerfallen durch mehr Wasser in Bromblei, welches ungelöst bleibt, und in hydrobromsaures Kali. In hoher Temperatur geben sie etwas Wasser, jedoch nicht soviel als hinreichend wäre, das Doppelsalz als ein hydrobromsaures anzusehen.

Durch Erhitzen vollständig getrocknetes Salz wurde durch Schwefelsäure zersetzt; das schwefelsaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Kali abfiltrirt und geglüht. Das geglühte schwefelsaure Bleioxyd wurde zum Theil durch die Filterkohle in Schwefelblei verwandelt, weshalb es nochmals mit etwas Salpetersäure befeuchtet, geglüht wurde. 20 Gran lieferten 10,78 Gran schwefelsaures Bleioxyd. Die Auflösung von schwefelsaurem Kali wurde, nachdem die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt war, zur Trockne abgeraucht und gleichfalls geglüht; sie gab 5,80 schwefelsaures Kali.

	M. G.			Löwig.
Blei	1	108	32,20	36,38
Kalium	1	39,2	12,53	12,90
Brom	2	156,78	55,27	50,72
Bromblei-Bromkalium	1	303,98	100,00	100,00
Bromblei	1	182,39	60,00	61,45
Bromkalium	1	117,59	40,00	38,55
Bromblei-Bromkalium	1	303,98	100,00	100,00

Digitized by Google

I. Hydrobromsaures Bleioxyd-Kali. Durch Auflösen des Bromblei-Bromkalium's in gleichen Theilen Wasser. Farblose Flüssigkeit.

K. Bromblei-Bromnatrium. Die Darstellung wie beim Bromblei-Bromkalium; nur bildet es keine octaedrische, sondern prismatische Krystalle. Durch Wasser wird es in Bromblei und Bromnatrium zerlegt.

L. Hydrobromsaures Bleioxyd-Natron. Durch Auflösen des Bromblei-Bromnatriums in gleichen Theilen Wasser.

Eisen und Brom.

A. Einfach-Brom-Eisen. 1) Man lässt Bromgas über glühende Eisenfeile streichen. Liebig. 2) Man erhitzt ein Gemenge von Eisenfeile und hydrobromsaurem Ammoniak, wobei, unter Entwicklung von Ammoniak, Einfach-Brom-Eisen im Rückstande bleibt.

Es besitzt eine gelbliche Farbe und einen krystallinischen Bruch. Sehr schwer schmelzbar.

	M. G.		
Eisen	1	27	24,67
Brom	1	78,39	75,53
Einfach-Brom-Eisen	1	105,39	100,00

Wird es bei Luft-Zutritt erhitzt, so verwandelt es sich in Anderthalb-Brom-Eisen und in Eisenoxyd; ersteres sublimirt sich und lässt letz-

Digitized by Google

teres zurück. Lässt man über das rothglühende Einfach-Brom-Eisen Wasserdämpfe streichen, so bildet sich hydrobromsaures Gas und Eisenoxyd. Mit Wasser bildet es eine, nach Liebig, kaum gefärbte Flüssigkeit, welche Stärkmehl dunkelgelb färbt.

B. Hydrobromsaures Eisenoxydul. 1) Man löst Einfach-Brom-Eisen in Wasser; 2) das Eisen löst sich in wässriger Hydrobromsäure leicht unter Wasserstoffgas-Entwicklung zu einer schwachgrün gefärbten Flüssigkeit auf. Die Auflösung, nur kurze Zeit an der Luft stehen gelassen, färbt sich sogleich dunkel, und es fällt, wenn nicht freie Säure zugegen ist, Eisenoxyd nieder. Durch gelindes Abdampfen erhält man aus der aus hydrobromsaurem Eisenoxydul und Oxyd bestehenden Flüssigkeit rhombische Tafeln, die durch Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe 5 M.G. Wasser verlieren, folglich aus

	M. G.		
Eisenoxydul	1	35,00	21,96
Hydrobromsäure	1	79,39	51,24
Wasser	5	45,00	28,80
Hydrobromsaures Eisenoxydul	1	159,39	100,00

bestehen.

Sie lösen sich leicht in Wasser und werden, der feuchten Luft ausgesetzt, zu

C. hydrobromsaurem Eisenoxyd-Oxydul. Löst sich mit Hinterlassung von Eisen-

oxyd in Wasser zu hydrobromsaurem Eisenoxydul.

D. Anderthalb-Brom-Eisen. 1) Einfach-Brom-Eisen mit Brom erhitzt bildet Anderthalb-Brom-Eisen. 2) Das salzsaure Eisenoxyd bei gelinder Wärme abgedampft wird zu Anderthalb-Chlor-Eisen und (durch Verlust von Hydrobromsäure) zu basisch salzsaurem Eisenoxyd. Es bildet eine braunrothe Masse, die sehr leicht schmilzt, und sich schon bei niedriger Temperatur sublimirt. Sie stellt sodann eine dem Mussivgolde in den äussern Eigenschaften ganz ähnliche Masse dar.

	M. G.		
Eisen	1	27	18,68
Brom	$1^1/_2$	117,48	81,32
Anderthalb-Brom-Eisen	1	144,48	100,00

Durch Erhitzen sublimirt es zum Theil unverändert, zum Theil verwandelt es sich unter Entwicklung von Bromgas in Einfach-Brom-Eisen. Löst sich in Wasser zu anderthalb-hydrobromsaurem Eisenoxyd und zerfliesst an der Luft.

E. Anderthalb hydrobromsaures Eisenoxyd. 1) Man löst Anderthalb-Brom-Eisen in Wasser. — 2) Man löst Eisen in einer bestimmten Menge Hydrobromsäure auf, und fügt zu der erhaltenen und vom ungelösten Eisen abfiltrirten Flüssigkeit noch halb so viel Hydro-

Digitized by Google

bromsäure, als sie enthält, erhitzt sie in einem geräumigen Gefässe und fügt so lange tropfenweisse Salpetersäure hinzu, als noch Salpetergas entwickelt wird. Die Flüssigkeit wird hierdurch ganz dunkelroth gefärbt. — 3) Man kocht Eisenoxydhydrat mit Hydrobromsäure. — 4) Man fügt zu einer vollständig gesättigten Auflösung von hydrobromsaurem Eisenoxydul Brom, so lange als noch dessen Geruch verschwindet. — 5) Man löst Eisen in Salpeterhydrobromsäure. Die bei weitem dunklere Flüssigkeit als die des anderthalb salzsauren Eisenoxyds zur Syrupsdicke bei ganz gelinder Wärme abgedampft lieferte nach dreitägigem ruhigen Stehen keine Krystalle. Zur Trockne abgedampft stellt es eine vom Eisenoxyd nicht zu unterscheidende Masse dar, die mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und zu einer syrupsdicken Flüssigkeit zerfliesst. Sie schmeckt sehr stark, färbt die Haut rothbraun; die wässrige Auflösung verliert beim Abdampfen Hydrobromsäure und lässt basisch hydrobromsaures Eisenoxyd fallen, und um so mehr, je weiter das Abdampfen fortgesetzt wird. Aus der trocknen Masse kann man durch ferneres Erhitzen das Anderthalb-Brom-Eisen von dem Eisenoxyd entfernen.

F. Basisch hydrobromsaures Eisenoxyd. Man erhält es 1) beim Abdampfen des hydrobromsauren Eisenoxyds; — 2) beim Abdampfen oder Aussetzen des einfach-hydrobrom-

Digitized by Google

sauren Eisenoxyds an die Luft; — 3) durch Versetzen des hydrobromsauren Eisenoxyduls mit einer unzureichenden Menge Kali. Verwandelt sich beim Erhitzen in Eisenoxyd und Anderthalb-Brom-Eisen.

G. Bromsaures Eisenoxydul. Eisen-Vitriol giebt mit bromsaurem Kali einen braunrothen Niederschlag, der sich in einer grössern Menge Wasser zu einer braunrothen Flüssigkeit löset.

H. Bromsaures Eisenoxyd. Salzsaures Eisenoxyd wird durch bromsaures Kali nicht gefällt.

I. Anderthalb-Brom-Eisen — Brom-Ammonium. Durch sehr gelindes Abdampfen einer Auflösung von Brom-Ammonium in Wasser, welcher man $^1/_3$ in Wasser gelöstes Anderthalb-Brom-Eisen zugefügt hat, erhält man spiesige Krystalle, die büschelförmig gruppirt sind, von hellrother Farbe. Beim Erhitzen entweicht zuerst das Brom-Ammonium, dann das Anderthalb-Brom-Eisen. Sie werden an der Luft nicht feucht, und lösen sich sehr leicht in Wasser. Die Auflösung wieder abgedampft liefert dieselben Krystalle, sie enthalten aber weniger Eisen, und es bleibt eine sehr eisenreiche Mutterlauge. Durch Abdampfen der letztern erhält man kein krystallinisches Salz mehr, sondern eine braunrothe Masse. Die Krystalle, welche beim ersten Ab-

Digitized by Google

dampfen erhalten wurden, geben mit Ammoniak gefällt, 2,47 Prozent Eisenoxyd.

K. Anderthalb-Brom-Eisen — Chlor-Ammonium. Man erhält diese Verbindung, wenn eine Auflösung von Anderthalb-Brom-Eisen mit einer Auflösung von Salmiak gemischt und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Es schiesst in schönen rothen Würfeln an, die von dem Anderthalb-Chlor-Eisen-Salmiak gar nicht unterschieden werden können. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig und gelb, und entwickeln gleichfalls zuerst Salmiak und dann Anderthalb-Chlor-Eisen. Sie werden an der Luft nicht feucht, und lösen sich leicht in Wasser. Aus der wässrigen Auflösung schiesst anfangs beim Abdampfen reiner Salmiak an, und erst später eisenhaltiger.

L. Anderthalb-Brom-Eisen — Brom-Kalium. Wird wie die eben genannten Verbindungen erhalten. Sie gleicht ganz dem Anderthalb-Brom-Eisen — Brom-Ammonium. Sehr leicht in Wasser löslich, beim Abdampfen gleichfalls mit geringerem Eisen-Gehalte krystallisirend.

M. Anderthalb-Brom-Eisen — Brom-Natrium. Sehr schwer krystallisirend. Sich im Uebrigen gleich den ebengenannten Verbindungen verhaltend.

(Schwerlich werden diese Verbindungen als Doppelsalze betrachtet werden können, indem der Eisen-Gehalt immer nach der Menge des Anderthalb-Brom-Eisen sich ändert, und derselbe

Digitized by Google

auch in keinem stöchiometrischen Verhältnisse zugegen ist. Es wäre daher sehr leicht möglich, dass derselbe blos eine mechanische Beimengung ausmache.)

N. Brom-Cyan-Eisen. Das Bromcyan giebt mit Eisenoxydsalzen einen grünen Niederschlag.

Kupfer und Brom.

A. Halb-Brom-Kupfer. Kupfer vereinigt sich mit Brom nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Um die Vereinigung zu bewirken, muss man ganz feinen Kupferdraht oder Kupferblättchen mit einem grossen Ueberschuss von Brom in einem langen Rohre erhitzen, und zwar so, dass der Draht das Rohr der Länge nach ausfüllt, und auf diese Weisse mit viel Bromgas in Berührung kommt. Man erhitzt nun das Rohr gleichzeitig, wobei der grösste Theil des Broms verdampft; hat aber das Kupfer einen gehörigen Hitzgrad angenommen, so erfolgt in einem Augenblicke ein starkes Rothglühen, und sämmtliches Kupfer ist bei hinreichendem Brom in ein Gemenge von Halb- und Einfach-Brom-Kupfer verwandelt. Um ersteres rein zu erhalten, muss das Einfach-Brom-Kupfer durch Wasser hinweggeschafft werden. Zu dem Rückständigen fügt man warme Hydrobromsäure, durch welche fast alles, ausgenommen etwas metallisches Kupfer, gelöst wird. Aus dem sauren hydrobromsauren Kupfer-

oxydul wird nun das Halb-Brom-Kupfer durch eine hinreichende Menge Wasser gefällt.

Weisses Pulver, welches in der Rothglühhitze zu einer graubraunen Masse schmilzt. Verdampft nicht in verschlossenen Gefässen; auch an der Luft nur schwierig.

	M. G.			Löwig.
Kupfer	1	64	47,38	46,28
Brom	1	78,39	52,62	53,72
Halb-Brom-Kupfer	1	142,39	100,00	100,00

Bildet mit Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas eine grüne Auflösung. Löst sich in wässriger Hydrobromsäure und Salzsäure zu saurem hydrobromsaurem Kupferoxydul und zu salzsaurem Halb-Brom-Kupfer auf.

B. Saures hydrobromsaures Kupferoxydul. Durch Auflösen des Halb-Brom-Kupfers in Hydrobromsäure. Farblose Flüssigkeit, die durch Abdampfen die Hydrobromsäure verliert, unter Abscheidung von Halb-Bromkupfer. Die Auflösung entzieht vielen sauerstoffhaltenden Verbindungen den Sauerstoff, und verwandelt sich in hydrobromsaures Kupferoxyd; so schlägt sie aus salzsaurem und hydrobromsaurem Goldoxyd metallisches Gold nieder, und verwandelt Einfach-Bromquecksilber in Halb-Bromquecksilber. — Schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich mit der Auflösung in Eisenoxyd und schlägt metallisches Kupfer zu Boden. —

Digitized by Google

Wasser fällt aus der Flüssigkeit Halb-Bromkupfer.

C. Salzsaures Halb-Brom-Kupfer (Salz-hydrobromsaures Kupferoxydul). Man löst Halb-Bromkupfer in warmer Salzsäure. Beim Erkalten fallen grüne prismatische Krystalle von salzsaurem Halb-Bromkupfer zu Boden. Sie lösen sich in Wasser. Die Auflösung wirkt auf sauerstoffhaltige Körper gerade wie das saure hydrobromsaure Kupferoxydul; fällt aus salzsaurem Golde metallisches Gold, während durch Eisen-Vitriol metallisches Kupfer aus ihr gefällt wird.

D. Hydrobromsaures Kupferoxyd-Oxydul. Wird das hydrobromsaure Kupferoxyd langsam eingedampft, so entweicht bei einer gewissen Conzentration ein Theil Brom, und die grün gefärbte Flüssigkeit geht in eine dunkelbraune über. Mit Wasser vermischt, nimmt sie wieder eine grüne Farbe an, und es schlägt sich Halb-Bromkupfer nieder.

E. Kupferoxyd-Halb-Brom-Kupfer. Man erhitzt den Niederschlag welchen man durch unzureichendes Fällen des hydrobromsauren Kupferoxyds mittelst eines Alkali's erhält, in einer Glasröhre. Graue Masse, die sich in Salpetersäure löst, und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird.

F. Einfach-Bromkupfer. 1) Beim Verbrennen des Kupfers in Bromgas bildet sich Halb-Bromkupfer und eine geringe Menge Einfach-

Digitized by Google

Bromkupfer. — 2) Durch gelindes Erwärmen des bei möglichst gelinder Wärme abgedampften hydrobromsauren Kupferoxyds; im letztern Falle ist es jedoch immer mit Halb-Bromkupfer vermischt. — 3) Durch gelindes Schmelzen des krystallisirten hydrobromsauren Kupferoxyds.

	M. G.		
Kupfer	1	32	28,31
Brom	1	78,39	71,69
Einfach-Brom-Kupfer	1	113,39	100,00

Wird in gelinder Hitze unter Entwicklung von Brom vollständig zu Halb-Bromkupfer. Bildet mit wenig Wasser eine dunkle Flüssigkeit, die durch Zusatz von mehr Wasser shmaragdgrün wird.

C. Einfach-hydrobromsaures Kupferoxyd. 1) Man löst Einfach-Bromkupfer in Wasser. — 2) Durch Auflösen des Kupfers in Salpeter-Hydrobromsäure. — 3) Durch Auflösen des Kupferoxyds in Hydrobromsäure. Ist die Hydrobromsäure sehr conzentrirt so ist die Lösung braun gefärbt, und erst durch Verdünnung mit Wasser erhält sie eine schöne shmaragdgrüne Farbe. — Durch Abdampfen verliert dieselbe etwas Brom und geht zum Theil in Halb-Bromkupfer über. Wird das Abdampfen nicht bis zur Trockne fortgesetzt, so erhält man in der braunen Flüssigkeit grüne Krystalle, welche regelmässige rektanguläre Säulen darstellen. Die-

Digitized by Google

selben schmelzen bei gelinder Wärme, bei Verlust von Wasser zu Einfach-Bromkupfer. Sie erhalten nach meinen Versuchen auf 1 M. G. hydrobromsaurem Kupferoxyd, 4 M. G. Wasser.

	M. G.		
Kupferoxyd	1	40,00	25,10
Hydrobromsäure	2	79,39	54,81
Wasser	4	32,00	20,09
Hydrobromsaures Kupferoxyd	1	159,39	100,00

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und zerfliesen an der Luft. In der Hitze entwickeln sie einen Theil Brom. Die wässrige Auflösung wird durch Vitriolöl sogleich gebräunt; ja schon durch Salze, welche man in dieselbe bringt, geht die Farbe sogleich in braun über, weil dieselbe während des Auflösens gleichsam ein Theil Wasser dem hydrobromsauren Salze entnehmen.

H. Kupferoxyd-Einfach-Bromkupfer. Durch gelindes Erhitzen des basisch-hydrobromsauren Kupferoxyds. Mit Wasser zusammengebracht, bildet sich wieder basisch-hydrobromsaures Kupferoxyd. Wird durch stärkeres Erhitzen zu Kupferoxyd-Halb-Bromkupfer.

I. Basisch-hydrobromsaures Kupferoxyd. Man fällt Einfach-hydrobromsaures Kupferoxyd mit wenig Ammoniak. Blassgrünes Pulver. Verwandelt sich durch Erhitzen entweder in H. oder in E.

Digitized by Google

K. Bromsaures Kupferoxyd. Salzsaures Kupferoxyd wird durch bromsaures Kali nicht gefällt.

Quecksilber und Brom.

A. Halb-Brom-Quecksilber. 1) Man fällt hydrobromsaures Kali durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Balard. — 2) Man bringt Quecksilberoxydul mit Hydrobromsäure zusammen. — 3) Man erhitzt ein Gemenge von Einfach-Bromquecksilber mit Quecksilber. Nach 1) und 2) bildet es weisses Pulver, ganz dem Calomel ähnlich. Nach 3) fasserige Krystalle. Verdampft in der schwachen Rothglühhitze unverändert; ist geschmack- und geruchlos.

	M. G.		
Quecksilber	2	202	72,04
Brom	1	78,39	27,96
Halb-Brom-Quecksilber	1	280,39	100,00

Wässrige Alkalien nehmen die Hydrobromsäure auf, und scheiden ein schwarzes Pulver von Quecksilberoxydul aus. Phosphor mit dem Halb-Brom-Quecksilber erhitzt, bildet Anderthalb-Bromphosphor und Phosphor-Quecksilber. Wird das Halb-Brom-Quecksilber mit Salmiak oder hydrobromsaurem Ammoniak längere Zeit gekocht, so scheidet sich metallisches Quecksilber ab, und die Auflösung enthält eine Verbindung von Salmiak

und hydrobromsaurem Ammoniak, nebst hydrobromsaurem Quecksilberoxyd.

B. Einfach-Brom-Quecksilber. 1) Durch direktes Zusammenbringen des Broms mit Quecksilber. Die Verbindung geschieht unter Entwicklung von Wärme und Licht. 2) Quecksilber, Brom und Wasser wird längere Zeit zusammen geschüttelt, und wenn das Wasser seine rothe Farbe verliert, abermals eine neue Portion Brom hinzugefügt. Wenn kein Brom mehr absorbirt wird, kocht man die ganze Masse mit einer nicht zu geringen Menge Wasser eine Minute, filtrirt sie, wo sich beim Erkalten der grösste Theil des Einfach-Brom-Quecksilbers ausscheidet. 3) Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Bromkalium werden sublimirt. 4) Man vermischt salpetersaures Quecksilberoxyd mit vollkommen neutralem Bromkalium und dampft das Ganze zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit kochendem Alkohol behandelt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. 5) Man bringt Quecksilberoxyd und Brom mit etwas Wasser zusammen, und trennt das Brom-Quecksilber vom bromsauren Salze durch Alkohol, der nur wenig von letzterem löst. 6) Durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Hydrobromsäure und Krystallisiren. Nach 1) eine weisse Masse. Nach 2) erhielt ich silberweisse ganz dünne Blättchen, die sich beim Trocknen zu Schuppen vereinigten, die vollkommen Metallglanz besassen, und an Farbe

Digitized by Google

ganz dem Silber glichen. Durch Abdampfen der weingeistigen Lösung krystallisirte das Einfach-Brom-Quecksilber jedesmal in nadelförmigen Krystalle von blendend weisser Farbe; nur einmal erhielt ich vierseitige Säulen, die plattgedrückt waren. Schmilzt und sublimirt.

	M. G.		
Quecksilber	1	101	56,30
Brom	1	78,39	43,70
Einfach-Brom-Quecksilber	1	179,39	100,00

Mit wässrigen Alkalien zusammengebracht scheidet sich Quecksilberoxyd aus, unter Bildung von hydrobromsaurem Alkali. Mehrere Metalle damit erhitzt nehmen sämmtliches Brom auf und hinterlassen Quecksilber-Amalgam oder metallisches Quecksilber. Arsenik, Antimon. Phosphor erzeugt mit Einfach-Brom-Quecksilber Bromphosphor. Hydrothionsäure erzeugt eine Verbindung von Brom- und Schwefel-Quecksilber. Salpetersäure und Schwefelsäure entwickeln Brom. Das Einfach-Brom-Quecksilber ist viel schwerer in Wasser löslich als Sublimat. Kochendes Wasser bedarf es 4 — 5 Theil, scheidet aber beim Erkalten wiederum den grössten Theil aus. Viel reichlicher ist er in Weingeist und besonders in Aether löslich.

E. Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd. Man löst Einfach-Brom-Quecksilber in Wasser; man löst Quecksilberoxyd in

Hydrobromsäure. Die fixen Alkalien schlagen rothes Quecksilberoxyd nieder. — Ammoniak erzeugt einen weissen Niederschlag. Die Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, zersetzt sich in Halb-Brom-Quecksilber und in Hydrobromsäure, ohne Zweifel unter Freiwerdung von Sauerstoffgas. Wird aber der Lösung Salmiak zugesetzt, so kann keine Zersetzung wahrgenommen werden. Metallisches Quecksilber bildet Halb-Brom-Quecksilber, eben so metallisches Kupfer.

D. Quecksilberoxyd-Brom-Quecksilber. Kocht man eine Lösung von Einfach-Brom-Quecksilber mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres darin auf. Nach dem Erkalten scheidet sich ein citronengelbes kristallinisch körniges Salz ab. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Fällung von Einfach-Brom-Quecksilber mit einer unzureichenden Menge reinen Kali's oder Natron's, und Kochen des Niederschlags mit der überstehenden Flüssigkeit. Auch scheint sie sich zu bilden beim Uebergiessen von Einfach-Brom-Quecksilber mit Ammoniak. Sie zerfällt beim Erhitzen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, in ein Gemenge von Einfach- und Halb-Brom-Quecksilber (welches sich in den obern Theil der Röhre sublimirt und durch Alkohol leicht getrennt werden kann) in Sauerstoffgas und in zurückbleibendes Quecksilberoxyd. Wässriges Kali und Natron nimmt aus der Verbindung Hydrobromsäure auf, mit Hinterlassung

Digitized by Google

von Quecksilberoxyd. Ammoniak scheint keine Wirkung auszuüben. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, sie wird aber durch Wasser zum Theil wieder herausgefällt. Kaltes Wasser nimmt nichts auf; in kochendem ist sie ein wenig löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in citronengelben, kleinen, spiesigen, Krystallen aus.

E. Zweidrittel-hydrobromsaures Quecksilberoxyd. Bis zu 40° erwärmte Hydrobromsäure von 1,18 sp. Gewicht wurde vollständig mit gewogenem Einfach-Brom-Quecksilber gesättigt. Die Flüssigkeit bekommt eine dickliche Consistenz, und durch Verdünnen mit Wasser wird genau die Hälfte Brom-Quecksilber ausgeschieden. Sättigt man nun eine gleiche Menge Hydrobromsäure gleichfalls bis zu 40° erhitzt mit reinem Kali und fällt die Hydrobromsäure durch salpetersaures Silberoxyd, so findet man genau die Menge Hydrobromsäure welche sich in der Verbindung befindet; und zwar ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

		MG.	
Quecksilberoxyd	2	224	48,47
Hydrobromsäure	3	238,17	51,53
Zweidrittel-hydrobromsaures Quecksilberoxyd	1	462,17	100,00

F. Doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd. Durch Erkalten oder Verdünnen

Digitized by Google

von E erhält man eine Flüssigkeit die als Doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd zu betrachten ist. Durch starkes Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Brom-Quecksilber vollständig aus. Reagirt sauer, und schmeckt scharf metallisch.

	M. G.		
Quecksilberoxyd	1	112	41,55
Hydrobromsäure	2	157,78	58,45
Doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd	1	269,78	100,00

Verliert beim Abdampfen das 2te M. G. Hydrobromsäure und lässt Einfach-Brom-Quecksilber.

G. Bromsaures Quecksilberoxyd. 1) Man zersetzt salpetersaures Quecksilberoxyd durch bromsaures Kali. — 2) Man digerirt Quecksilberoxyd mit Brom und Wasser und entfernt das Einfach-Brom-Quecksilber durch Alkohol. Gräulich weisses Pulver in Salpetersäure löslich.

H. Schwefel-Quecksilber — Einfach-Brom-Quecksilber. 1) Man leitet hydrothionsaures Gas durch eine Auflösung von Einfach-Brom-Quecksilber. Es erzeugt sich, wenn letzteres im grossen Ueberschuss vorhanden ist, ein weisser Niederschlag, wenn aber die Blasen des Gases schnell zuströmen, so erzeugen sie Niederschläge, die Mengungen von weiss und schwarz sind. Man muss desshalb mit dem Strö-

Digitized by Google

men des Gases aufhören, wenn noch Einfach-Brom-Quecksilber unzersetzt ist, und die Flüssigkeit umschütteln, wo der gefärbte Niederschlag augenblicklich weiss wird. — 2) Man digerirt feuchtes Schwefel-Quecksilber mit einer Lösung von hydrobromsaurem Quecksilberoxyd. —

Der Niederschlag lässt sich vollkommen trocknen, besitzt eine fast ganz weisse Farbe, die nur einen schwachen Stich in's Gelbliche zeigt, und hat im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit dem Mercurius präcipitatus albus.

	M. G.			Rosz.
Einfach-Brom-Quecksilber	1	176,39	39,47	39,32
Schwefel-Quecksilber	2	117	60,53	60,18
Doppelt-Schwefel-Brom-Quecksilber	1	293,39	100,00	100,00

Bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Erhitzt man ihn langsam in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so sublimirt sich am weitesten von der erhitzten Stelle ein weisses Sublimat, das Einfach-Brom-Quecksilber ist; näher der erhitzten Stelle, und später, sublimirt Schwefel-Quecksilber. Geschieht die Zersetzung rasch, so besteht der weisse Sublimat nicht ganz aus Einfach-Brom-Quecksilber, sondern enthält noch unzersetzte Verbindung.

In einfachen Säuren ist die Verbindung ganz unlöslich. Weder verdünnte noch conzentrirte

Digitized by Google

Hydrobromsäure äussert eine Wirkung auf sie. Sogar conzentrirte Schwefelsäure wenn sie damit gekocht wird, zersetzt sie nicht, und ist ohne Einwirkung. Dasselbe ist auch mit der Salpetersäure der Fall, selbst wenn sie lange damit digerirt wird. Wird aber die Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und dann Hydrobromsäure hinzugesetzt, dann erfolgt eine so starke Einwirkung, dass gewöhnlich die ganze Masse des Schwefels sogleich in Schwefelsäure verwandelt wird, und sich nur selten etwas Schwefel abscheidet.

Wird die Verbindung in einem passenden Apparate mit Brom behandelt, während sie erhitzt wird, so destillirt zuerst Bromschwefel ab, und darauf sublimirt Einfach-Brom-Quecksilber (nicht Halb Brom-Quecksilber? Lc.).

Mit Auflösungen von Alkalien übergossen wird die Verbindung allmählich schwarz; schneller geschieht die Einwirkung, wenn sie damit gekocht wird. Kohlensaure Alkalien bewirken dieselbe Veränderung, nur langsamer; in der Kälte lassen sie sie oft ziemlich lange unverändert; werden sie aber damit gekocht, so erfolgt die Zersetzung rasch. In der Flüssigkeit ist dann hydrobromsaures Kali oder hydrobromsaures Natron enthalten. Der schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Quecksilberoxyd und Schwefel-Quecksilber; da letzteres in grösserer Menge vorhanden ist, wird die Farbe des erstern überdeckt; das

Digitized by Google

Quecksilberoxyd kann durch Hydrobromsäure aufgelöst werden. Rose.

I. Doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Einfach-hydrojodsaures Quecksilberoxyd. Bringt man Einfach-Brom-Quecksilber mit erwärmter Hydrojodsäure zusammen, so geht die weisse Farbe des erstern anfänglich in gelb über, die Farbe verschwindet aber sogleich wieder, und man erhält eine farblose Lösung, die im gesättigten Zustande auf 1 M.G. Hydrobromsäure genau 2 M. G. Einfach-Brom-Quecksilber enthält. Die Menge der Hydrojodsäure wurde durch Sättigen mit Kali und Fällen mittelst salpetersaurem Silberoxyd bestimmt.

	M. G.		
Hydrojodsaures Quecksilberoxyd	1	235	39,63
Einfach-hyd. br. saures Quecksilberoxyd	2	358	60,37
Doppelt-hydrobromsaures — Einfach-hydrojodsaures Quecksilberoxyd	1	593	100,00

Zerfällt beim Abdampfen in ein Gemenge von Jod- und Brom-Quecksilber, und in verdampfende Hydrobromsäure. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich Jod-Quecksilber aus, und die Flüssigkeit enthält doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd.

K. Dreiviertel-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd. In erwärmte conzentrirte Salzsäure wird soviel Einfach-Brom-Quecksilber

Digitized by Google

gebracht, als dieselbe zu lösen vermag. Durch Sättigen einer gleichen Quantität Salzsäure mit Kali ergiebt sich, dass 1 M.G. Salzsäure 4 M.G. Brom-Quecksilber löst. In der Wärme dickliche Flüssigkeit, die beim Erkalten gesteht. Zerfällt beim Abdampfen in sich verdunstende Hydrobromsäure und in ein Gemenge von 1 M.G. Einfach-Chlor-Quecksilber und 3 M.G. Einfach-Brom-Quecksilber.

	M. G.		
Drei-Viertel hyd.bromsaures Quecksilberoxyd	3	644,56	81,59
Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	1	145,40	18,41
Drei-Viertel hyd.br.saures—Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	1	789,96	100,00

L. Doppelt-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd. 1 M.G. kalte Salzsäure löst 2 M.G. Brom-Quecksilber auf. Die Verbindung gesteht nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die jedoch bei geringem Erwärmen wieder schmilzt, und durch Erhitzen Hydrobromsäure und Wasser verliert, und als Rückstand ein Gemenge von Brom- und Chlor-Quecksilber lässt.

	M. G.		
Einfach-hyd. br. saures Quecksilberoxyd	2	396,98	73,19
Einfach-hyd.chl.saures Quecksilberoxyd	1	145,40	26,81
Doppelt-hydrobromsaures — Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	1	542,38	100,00

Digitized by Google

M. Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Ammoniak. Eine Lösung von hydrobromsaurem Ammoniak löst das Einfach-Brom-Quecksilber mit Leichtigkeit auf. Kohlensaures Kali und Natron schlagen hieraus ein leichtes weisses Pulver nieder. Derselbe Niederschlag scheint sich zu bilden beim Niederschlagen einer Lösung von Einfach-Brom-Quecksilber mittelst Ammoniak, und

N. Quecksilberoxyd - Brom - Ammonium zu seyn. Erhitzt man die getrocknete Verbindung in einer langen Glasröhre, und fängt die sich entwickelnde Gase über Quecksilber auf, so erhält man ein Gemenge von Stickgas und Ammoniakgas und in den obern Theil der Glasröhre sublimirt sich Halb-Brom-Quecksilber. Wässrige Alkalien mit dem Niederschlag gekocht, entwickeln Ammoniakgas. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich, in Ammoniak jedoch etwas löslich.

O. Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Chlor-Ammonium. 1 M.G. Salmiak in Wasser gelöst nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 1 M.G. Brom-Quecksilber auf. Durch gelindes Abdampfen erhält man vierseitige Säulen. Kohlensaure Alkalien geben damit einen weissen Niederschlag, der sich im Aeussern gleich dem Quecksilberoxyd-Brom-Ammonium verhält, und ohne Zweifel Quecksilberoxyd-Chlor-Ammonium ist, und mit dem Mercurius präcipitatus albus gleiche Zusammensetzung hat.

Digitized by Google

P. Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Kali. Eine mäsig erwärmte conzentrirte Lösung von Bromkalium nimmt 3 M. G. Einfach-Brom-Quecksilber auf und erzeugt damit eine helle Lösung, die aber gegen das Ende des Eintragens von Brom-Quecksilber zu steif und undurchsichtig wird um zu bestimmen, ob die Lösung noch mehr als 3 M. G. Brom-Quecksilber aufzunehmen vermag, oder ob das weiter Hinzugefügte blos im Zustande der Vertheilung darin enthalten ist. Diese Verbindung könnte daher angesehen werden als zusammengesetzt aus

	M. G.		
Hydrobromsaurem Quecksilberoxyd	3	595,17	82,49
Hydrobromsaurem Kali	1	126,39	17,51
Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Kali	1	721,56	100,00

Beim Erkalten oder Verdünnen mit sehr wenig Wasser scheidet sich genau 1 M. G. Brom-Quecksilber aus. Alkohol verhindert die Fällung.

Q. Zweifach-Brom-Quecksilber-Kalium. 1) Man löst in einer etwas verdünnten kalten Lösung von Bromkalium Brom-Quecksilber auf. — 2) Man verdünnt P mit wenig Wasser. Beim Abdampfen krystallisirt ein citronengelbes, octaedrisches, körniges Salz an. Verwandelt man eine gewogene Menge dieses Salzes in Chlor-Quecksilber-Kalium auf die Weisse, dass man es in einer Glasröhre erhitzt und Chlorgas dar-

Digitized by Google

über leitet, und verflüchtigt das Chlor-Quecksilber und Chlorbrom, so findet man, dass das Salz besteht aus

		M. G.	
Einfach-Brom-Quecksilber	2	378,78	76,96
Bromkalium	1	113,39	23,04
Zweifach-Brom-Quecksilber—Kalium	1	492,17	100,00

Beim Erhitzen schmilzt es ohne Wasser zu entwickeln, und es sublimirt Einfach-BromQuecksilber. Zerfällt mit Wasser in Brom-Quecksilber und in hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Kali.

R. Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Kali. Man sättigt eine kalte Lösung von Bromkalium mit Brom-Quecksilber. Wasser scheidet die Hälfte Brom-Quecksilber aus.

S. Einfach-Brom-Quecksilber-Kalium. Man zersetzt Q und R mit Wasser und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab.

		M. G.	
Einfach-Brom-Quecksilber	1	189,39	65,96
Bromkalium	1	113,39	34,04
Einfach-Brom-Quecksilber-Kalium	1	302,78	100,00

Löst sich unverändert in Wasser. In hoher Temperatur entweicht 1 M.G. Brom-Quecksilber. Auch in Weingeist löslich.

T. Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali. Eine

Digitized by Google

heisse Lösung von 1 M. G. Chlorkalium löst 2 M. G. Brom-Quecksilber auf. Die Lösung verhält sich ganz dem hydrobromsauren Quecksilberoxyd-Kali gleich. Beim Erkalten scheidet sich die Hälfte Brom-Chlor-Quecksilber aus.

U. Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali. 1 M. G. Bromkalium wird in 3 Theilen warmem Wasser von 50° gelöst, und nach und nach 3 M. G. Einfach-Chlor-Quecksilber eingetragen. Die Flüssigkeit wird gegen das Ende ganz steif und gesteht zu einer gleichförmigen Masse, die aus kleinen nadelförmigen Krystallen besteht. Durch Verdünnen mit etwas Wasser scheidet sich 1 M. G. Chlor-Quecksilber aus. Alkohol verhindert die Fällung.

	M. G.		
Hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	3	435,12	79,53
Hydrobromsaures Kali	1	113,39	20,49
Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd-hydrobromsaures Kali	1	548,51	100,00

V. Zweifach-Chlor-Quecksilber — Bromkalium. 1 M. G. Bromkalium in 2 Theilen Wasser gelöst nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 2 M. G. Chlor-Quecksilber auf. Beim Abdampfen bilden sich weisse Krystalle, von metallischem Glanze. Sie enthalten kein Wasser, und sublimiren in hoher Temperatur mit Hinterlassung

Digitized by Google

von Bromkalium. Das Doppelsalz wie Q zerlegt gab folgende Zusammensetzung.

	M. G.		
Einfach-Chlor-Quecksilber	2	136,4	54,61
Bromkalium	1	113,39	45,39
Zweifach-Chlor-Quecksilber-Bromkalium	1	249,79	100,00

Mit Wasser zerfällt es in Chlor-Quecksilber und in

W. Zweifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali. Eine kalte conzentrirte Lösung von Bromkalium wird mit Einfach-Chlor-Quecksilber gesättigt. Wasser fällt die Hälfte Chlor-Quecksilber.

X. Einfach-Chlor-Quecksilber — Bromkalium. Man zersetzt V und W mit Wasser, filtrirt und dampft ab. In Wasser als Ganzes löslich. Weisse Masse.

	M. G.		
Chlor-Quecksilber	1	136,4	54,61
Bromkalium	1	113,39	45,39
Einfach-Chlor-Quecksilber-Bromkalium	1	249,79	100,00

Y. Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Kali. 1) Durch Auflösen von X, und 2) durch Verdünnen von W mit Wasser.

Digitized by Google

Z. Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — Natron. 1 M.G. Bromnatrium in 1 Theil heissem Wasser gelöst, nimmt 3 M.G. Brom-Quecksilber auf. Die Flüssigkeit wird so dick und undurchsichtig, dass man unmöglich unterscheiden kann, ob noch mehr gelöst wird. Beim Erkalten fällt 1 M.G. (?) Brom-Quecksilber heraus. Alkohol verhindert die Fällung.

	M. G.		
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	3	595,17	86
Hydrobromsaures Natron	1	110,96	14
Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Natron	1	706,13	100

AA. Zweifach-Brom-Quecksilber-Natrium. Die Flüssigkeit die man nach dem Erkalten von Z erhält. Nicht krystallisirbar. Giebt beim Abdampfen eine weisse Masse, die beim Auflösen in Brom-Quecksilber und in Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron zerfällt.

	M. G.		
Einfach-Brom-Quecksilber	2	378,78	78,85
Brom-Natrium	1	101,59	21,15
Zweifach-Brom-Quecksilber-Natrium	1	480,37	100,00

BB. Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd-Natron. Ist in der Lösung enthalten, die durch Erkalten von Z erhalten wird.

CC. Einfach-Brom-Quecksilber — Natrium. Man versetzt Z oder AA mit Wasser,

Digitized by Google

filtrirt und dampft ab. Nicht krystillisirbar. Weisse Masse in Wasser löslich.

	M. G.		
Einfach-Brom-Quecksilber	1	189,39	65,10
Brominatrium	1	101,59	34,90
Einfach-Brom-Quecksilber-Natrium	1	290,98	100,00

DD. Zweifach-hydrobrom-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron. **1 M. G. Chlornatrium löst 2 M. G. Brom-Quecksilber auf. Beim Erkalten der dicken undurchsichtigen Auflösung scheidet sich 1 M. G. Brom-Quecksilber aus. Wahrscheinlich eine Zusammensetzung aus**

	M. G.		
Hydrobromsaures-Quecksilberoxyd	2	378,78	61,41
Hydrochlorsaures-Quecksilberoxyd	1	136,4	26,89
Hydrobromsaures Natron	1	101,59	11,80
Zweifach-hydrobrom-hydrochlorsaures Quecksilber-hydrobromsaures Natron	1	616,77	100,00

EE. Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron. **Die nach dem Erkalten zurückbleibende Flüssigkeit von DD. Durch Verdünnen mit Wasser fällt ein Gemenge von Chlor- und Brom-Quecksilber zu Boden. Bildet beim Abdampfen eine krystallinische Masse, die sich nicht wieder als solche in Wasser löst. In Weingeist löslich.**

Digitized by Google

	M. G.		
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	1	188,39	44,31
Hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	1	136,40	31,91
Hydrobromsaures Natron	1	101,59	23,78
Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd—hydrobromsaures Natron	1	427,38	100,00

FF. Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron. **1 M.G. Bromnatrium in 2 Theilen heissem Wasser gelöst nimmt 3 M.G. Einfach-Chlor-Quecksilber auf. Die dunkelgefärbte steife Masse lässt durch ganz wenig Wasser 1 M.G. Chlor-Quecksilber fallen. Verhält sich im Uebrigen wie S.**

	M. G.		
Hydrochlorsaures-Quecksilberoxyd	3	435,12	80,90
Hydrobromsaures Natron	1	101,59	19,10
Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd-hyd. bromsaures Natron	1	537,81	100,00

GG. Zweifach-Chlor-Quecksilber-Bromkalium. **Man dampft die nach dem Erkalten zurückbleibende Flüssigkeit von FF zur Trockne ein. Nicht in Wasser als solches löslich.**

	M. G.		
Einfach-Chlor-Quecksilber	2	136,4	47,41
Bromnatrium	1	101,59	52,59
Zweifach-chlor-Quecksilber — Brom-Natrium	1	237,99	100,00

HH. Zweifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron.

Digitized by Google

Die beim Erkalten zurückbleibende Flüssigkeit von FF. Wasser fällt Chlor-Quecksilber.

II. Einfach-Brom-Quecksilber — Bromnatrium. GG und HH werden mit Wasser zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Löst sich in Wasser.

	M. G.		
Einfach-Chlor-Quecksilber	1	136,4	47,41
Bromnatrium	1	101,59	52,59
Einfach-Chlor-Quecksilber — Bromnatrium	1	273,99	100,00

KK. Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaures Natron. Die Auflösung von II in Wasser.

LL. Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt. Brombaryum wird in 2 Theilen heissem Wasser gelöst und nach und nach vollkommen 3 M.G. Brom-Quecksilber eingetragen. Wird die so erhaltene Verbindung bis zum Sieden erhitzt, so lösen sich noch beinahe $^1/_2$ M.G. Brom-Quecksilber mehr auf. Beim Erkalten der, nicht bis zum Sieden sondern höchstens auf 40° erwärmten, Flüssigkeit fällt reines Brom-Quecksilber zu Boden. Ist aber die Lösung vollständig mit Brom-Quecksilber gesättigt, und beträgt die Menge des Wassers sehr wenig, so fällt ein Gemenge von Brom-Quecksilber und von der Verbindung KK zu Boden, und es bleibt eine Auflösung von NN zurück. —

Digitized by Google

Die blos bei 40° R. gesättigte Verbindung geht durch Erkalten in die folgende über.

	M. G.		
Einfach-hydrobroms. Quecksilberoxyd	1	565,17	78,51
Hydrobromsaures Baryt	1	155,93	21,49
Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd hydrobromsaures-Baryt	1	721,11	100,00

MM. Zweifach-Brom-Quecksilber — Brom-Baryum. Die Verbindung LL lässt beim Erkalten diese Verbindung zurück. Sie krystallisirt beim Abdampfen in kleinen spiesigen Krystallen. Dieselben lösen sich in Wasser nicht auf, sondern zerfallen in zurückbleibendes Brom-Quecksilber und in NN.

	M. G.		
Einfach-Brom-Quecksilber	2	374,78	70,63
Brombaryum	1	154,93	29,37
Zweifach-Brom-Quecksilber-Brombaryum	1	529,71	100,00

NN. Einfach-Brom-Quecksilber — Brombaryum. Die Krystalle von MM werden durch Wasser zerlegt, und die erhaltene wässrige Lösung langsam zum Krystallisiren abgedampft. Ganz kleine Krystalle die Nadelform zu haben scheinen.

	M. G.		
Einfach-Brom-Quecksilber	1	187,39	53,37
Brombaryum	1	154,93	46,63
Einfach-Brom-Quecksilber — Brom-Baryum	1	332,32	100,00

Digitized by Google

In Wasser vollständig löslich, beim Abdampfen wieder krystallisirend.

OO. Zweifach-hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt. Man löst salzsaure Baryt in wenig heissem Wasser, und fügt zu 1 M.G. 3 M.G. Brom-Quecksilber. Es erfolgt vollständige Lösung. Durch Erhitzen bis zum Sieden nimmt die Lösung noch etwas mehr Brom-Quecksilber auf. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt Brom-Quecksilber in silberweissen Blättchen heraus, und es bleibt eine Verbindung zurück die auf 1 M.G. salzsaurem Baryt 2 M.G. Einfach-Brom-Quecksilber enthält.

	M. G.		
Hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	2	274,80	42,49
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	1	188,39	29,32
Hydrobromsaurer Baryt	1	155,93	28,09
Zweifach-hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd—hyd.br.saurer Baryt	1	619,12	100,00

PP. Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt. 1) Man lässt die Verbindung von OO erkalten. — 2) Man löst salzsaurer Baryt in 3 Theile kaltem Wasser auf, und sättigt mit Einfach-Brom-Quecksilber. — Durchsichtige Flüssigkeit die beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Sie enthält Krystallwasser.

Digitized by Google

	M. G.		
Hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	1	136,40	28,41
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	1	188,39	39,28
Hydrobromsaurer Baryt	1	154,93	32,31
Hydrochlor-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt	1	479,88	100,00

QQ. Chlor-Brom-Quecksilberoxyd — Brombaryum. **Man erhält die Verbindung von PP so lange in gelinder Wärme, bis sich kein Wasser mehr entwickelt. Zerfällt durch Wasser in Chlor-Brom-Quecksilber und wahrscheinlich in NN.**

RR. Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt. **1 M.G. Brombaryum in etwas Wasser gelöst nimmt 3 M.G. Einfach-Chlor-Quecksilber auf. Durchsichtige, klare Flüssigkeit die beim Erkalten Chlor-Quecksilber ausscheidet, und ganz der Verbindung LL gleicht.**

	M. G.		
Hydrochlorsaures Quecksilberoxyd	3	435,12	73,40
Hydrobromsaurer Baryt	1	154,93	26,56
Dreifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd-hydrobromsaurer Baryt	1	590,05	100,00

SS. Zweifach-Chlor-Quecksilber — Brombaryum. **Man dampft die von RR beim Erkalten zurückbleibende Flüssigkeit zur Trockne ein.**

Digitized by Google

	M. G.		
Chlor-Quecksilber	2	272,8	63,90
Brombaryum	1	153,93	36,10
Zweifach-Chlor-Quecksilber-Brombaryum	1	426,73	100,00

TT. Zweifach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt. Die beim Erkalten des dreifach-hydrochlorsauren Quecksilberoxyds — hydrobromsauren Baryts zurückbleibende Flüssigkeit.

UU. Einfach-Chlor-Quecksilber — Brombaryum. Man zersetzt die Verbindung von SS oder TT mit Wasser, filtrirt und dampft ab. Krystallisirt in Würfeln. Löst sich in Wasser als Ganzes auf.

	M. G.		
Chlor-Quecksilber	1	136,4	59,76
Brombaryum	1	153,93	40,24
Einfach-Chlor-Quecksilber-Brombaryum	1	290,33	100,00

VV. Einfach-hydrochlorsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Baryt. Man löst UU in Wasser.

WW. Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Kalk. Bereitung wie die entsprechende Baryt-Verbindung.

Digitized by Google

	M. G.		
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	3	565,17	83,90
Hydrobromsaurer Kalk	1	107,89	16,10
Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd—hydrobromsaurer Kalk	1	673,06	100,00

XX. Zweifach-Brom-Quecksilberoxyd — Brom-Calcium. Die Flüssigkeit welche beim Erkalten von WW zurückbleibt, wird zur Trockne abgedampft.

	M. G.		
Einfach-Brom-Quecksilber	2	374,78	77,23
Bromcalcium	1	107,89	22,77
Zweifach-Brom-Quecksilber—Bromcalcium	1	482,67	100,00

YY. Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaurer Kalk. Bleibt beim Erkalten von WW zurück.

ZZ. Einfach-Brom-Quecksilber — Brom-Calcium. In Wasser als Ganzes löslich.

	M. G.
Einfach-Brom-Quecksilber	1
Brom-Calcium	1
Einfach-Brom-Quecksilber — Brom-Calcium	1

Mit Chlor-Calcium verbindet sich das Brom-Quecksilber in verschiedenen Verhältnissen, so wie auch Chlor-Quecksilber sich in Brom-Calcium löst.

Aa. Dreifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde.

Digitized by Google

Man löst in einer conzentrirten Lösung hydrobromsaurer Bittererde in Wasser 3 M. G. Brom-Quecksilber in der Wärme auf. Farblose Flüssigkeit die beim Erkalten 1 M. G. Brom-Quecksilber fallen lässt.

	M. G.
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	3
Hydrobromsaure Bittererde	1
Dreifach-hyd. br. saures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde	1

Ab. Zweifach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde. Bleibt beim Erkalten von Aa in der Lauge zurück.

	M. G.
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	2
Hydrobromsaure Bittererde	1
Zweifach-hyd. br. saures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde	1

Ac. Einfach-hydrobromsaures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde. Man zersetzt Ab mit Wasser.

	M. G.
Hydrobromsaures Quecksilberoxyd	1
Hydrobromsaure Bittererde	1
Einfach-hyd. br. saures Quecksilberoxyd — hydrobromsaure Bittererde	1

Digitized by Google

Silber und Brom.

A. Bromsilber. — Das salpetersaure Silber erzeugt in den auflöslichen hydrobromsauren Salzen einen käseartigen Niederschlag von Bromsilber. Balard.

Das Bromsilber ist, im Schatten getrocknet, schwach zeisiggelb. Balard. Aus der Auflösung in wässriger Hydrobromsäure krystallisirt es in kleinen Octaeden. Es schmilzt bei Erhitzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Substanz von hornartigem Ansehen erstarrt.

	M. G.		Balard.	Liebig.
Silber	1	108	57,90	58,90	58,95
Brom	1	78,39	42,10	41,10	41,05
Bromsilber	1	186,39	100,00	100,00	100,00

Wird das Bromsilber noch feucht dem Sonnenlichte ausgesetzt, so schwärzt es sich, doch minder leicht wie das Chlorsilber. Balard. Es löst sich weder in Wasser noch in Salpetersäure, welche Säure selbst in der Siedhitze gar keine Einwirkung darauf hat; eben so zeigt kaltes Vitriolöl keine Einwirkung, siedendes aber entwickelt einige Bromdämpfe. Es löst sich in wässriger Hydrobromsäure, in Salzsäure und in Ammoniak; jedoch blos in conzentrirtem wässrigem Ammoniak, und verdünntes welches jedoch Chlorsilber noch mit Leichtigkeit löst, zeigt auf Bromsilber

Digitized by Google

keine Wirkung, wesshalb in einigen Fällen bis auf einen gewissen Grad verdünntes Ammoniak sehr gut zur Trennung des Bromsilbers vom Chlorsilber angewendet werden kann.

B. Saures hydrobromsaures Silberoxyd. Conzentrirte wässrige Hydrobromsäure löst beinahe 1 M. G. Bromsilber auf. Aus der Auflösung krystallisirt das Bromsilber in Octaedern heraus; durch Verdünnen mit Wasser wird es vollständig gefällt.

	M. G.		
Silberoxyd	1	112	49,17
Hydrobromsäure	2	115,78	50,85
Saures-hydrobromsaures-Silberoxyd	1	227,78	100,00

C. Hydrobrom-hydrochlorsaures Silberoxyd. 1) Man löst Bromsilber in Salzsäure. — 2) Man löst Chlorsilber in Hydrobromsäure. Sättigt man gleichviel Hydrobromsäure mit Kali, so findet man, dass 1 M. G. Hydrobromsäure 1 M. G. Chlorsilber löst.

	M. G.		
Silberoxyd	1	11,21	51,57
Hydrochlorsäure	1	79,39	31,92
Hydrobromsäure	1	36,4	16,71
Hydrobrom-hydrochlors. Silberoxyd	4	217,79	100,00

Lässt man es an der Luft langsam verdunsten, so krystallisirt Chorsilber in Octaedern heraus. Durch Wasser wird es gefällt.

Digitized by Google

D. Bromsaures Silberoxyd. Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch bromsaures Kali. Weisser, pulverförmiger Niederschlag schwärzt sich kaum am Lichte. Balard. Unlöslich in Wasser und Salpetersäure. Löslich in Ammoniak. Bei Erhitzung entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoffgas, und wird zu Bromsilber. Auf Kohlen verpufft er wie Salpeter.

E. Bromsilber-Ammoniak. Lässt man die Auflösung des Bromsilbers in Ammoniak in einem nicht genau verschlossenen Gefässe stehen, so setzen sich nach einiger Zeit weisse, sehr glänzende Krystalle ab, welche in der Hitze Ammoniak entbinden und Bromsilber zurücklassen. Liebig.

F. Hydrobromsaures und Silberoxyd-Ammoniak. Durch Auflösen des Bromsilbers in wässrigem Ammoniak.

G. Hydrobromsaures Silberoxyd — Kali. Eine conzentrirte Lösung von Bromkalium löst das Bromsilber auf. Durch Abdampfen bilden sich Krystalle.

H. Hydrobromsaures Silberoxyd — Natron. Bildung und Bereitung wie G.

Gold und Brom.

Bromgold. Das Brom und seine wässrige Auflösung vermögen nach Balard ein wenig Gold aufzulösen, und man erhält dadurch nach *Ihm* ein gelbes Brommetall, welches thierische Substanzen

Digitized by Google

viollet färbt, und sich durch Wärme in Brom und metallisches Gold verwandelt.

Nach Lampadius löst sich das Gold leicht in Brom auf. Das trockne Bromgold ist nach Ihm von grauschwarzer Farbe, matt, ohne Metallglanz, löst sich leicht in Wasser auf und stellt eine dunkelzinnoberrothe Flüssigkeit dar, aus welcher durch besondere Handgriffe Krystalle von hydrobromsaurem Goldoxyde mit derselben Farbe anschiessen. Ein Gran dieser Krystalle färbt 5000 Gr. Wasser noch merklich. Uebrigens verhällt sich die Lösung des Bromgoldes gegen die Reagentien ziemlich dem Chlorgolde gleich. Nach Lampadius sollen 100 Theile trocknes Bromgold 50 Theile Gold enthalten.

Platin und Brom.

Bromplatin. Das Platin wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht vom Brom angegriffen. Indess löst es sich auf, wenn man es mit Hydrobromsalpetersäure in Berührung bringt, und bildet eine Verbindung von gelber Farbe, die sich in die Wärme zersetzt, und die, wie das Chlorplatin, in den Auflösungen von Kali- und Ammoniaksalzen gelbe, wenig auflösliche Niederschläge hervorbringt.

Digitized by Google

Brom mit organischen Körpern.

Schon bei der Bildung der Hydrobromsäure, (S. 32) des Bromkohlenstoffs und des Bromkohlenwasserstoffs haben wir gesehen, dass das Brom die meisten organischen Verbindungen zersetzt. Wegen der grossen Affinität des Broms zum Wasserstoffs entzieht es fast allen organischen Körpern Wasserstoff, bildet Hydrobromsäure, welche sich nun theils mit der zersetzten organischen Verbindung verbindet, theils aber auch wegen der grossen Verwandtschaft zum Wasser der veränderten Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff zugleich zu gleichen Mischungs-Gewichten entzieht. Der hierdurch ausgeschiedene Kohlenstoff der organischen Materie verbindet sich nun gleichsam in status nascens mit einem andern Theil Brom zu Bromkohlenstoff; so wie auch häufig das Brom mit Kohlenstoff und Wasserstoff zugleich zu Bromkohlenwasserstoff sich vereinigt. (S 46.)

Wegen der Eigenschaft des Broms die Grund-Mischungen der organischen Materie zu verändern, zerstört es ohne Zweifel alle Ansteckungsstoffe und organische, riechende Substanzen; so wie auch alle organische Farben in den farblosen Zustand übergeführt werden.

Nur mit sehr wenigen organischen Körpern scheint das Brom Verbindungen einzugehen;

Digitized by Google

und bis jetzt ist blos die mit Stärkmehl bekannt. Sie wird nach DE LA RIVE erhalten, wenn einer Stärkmehllösung einige Tropfen Brom hinzugefügt werden. Eben so wie das Jod eine blaue Farbe erzeugt, bringt das Brom eine Orangenfarbe zu Wege. (vergl. S. 3.) Es löst sich in Essigsäure und wirkt erst nach längerer Zeit zersetzend. BALARD. Von Alkohol wird das Brom in grosser Menge unter starker Wärme-Entwicklung aufgenommen. Es bildet sich Hydrobromsäure, (S. 32) Bromkohlenstoff, (S. 42) und Bromkohlenwasserstoff. (S. 47.) Durch Einwirkung der Hydrobromsäure auf Weingeist erhält man *Hydrobromnaphta* zu deren Bereitung SERULLAS folgende Vorschrift giebt. Man bringe 40 Theile Alkohol von 38° B. und ein Quantum Phosphor in eine kleine Tubulat-Retorte, und setze dann 7 bis 8 Theile Brom in kleinen Portionen hinzu. Sie wie das Brom mit dem im Alkohol liegenden Phosphor in Berührung kommt, verbindet es sich rasch mit ihm, unter Wärme-Entwicklung und Bildung von Hydrobromsäure und phosphorige Säure. Man destillirt nun bei einer gelinden Wärme und fängt das Destillat in einer kleinen kaltgehaltenen Vorlage auf. Wenn das Destillat mit Wasser gemengt ist, scheidet sich die Hydrobromnaphta augenblicklich ab und fällt zu Boden. Wenn Säure mit übergegangen ist, so fügt man dem Waschwasser eine kleine Menge Kali hinzu. Die

Digitized by Google

Hydrobromnaptha ist schwerer als Wasser, farblos, und, nach langem Stehen, durchsichtig. Sie schmeckt stechend, riecht stark ätherisch und ist sehr flüchtig. Sie löst sich in Alkohol und wird aus demselben durch Wasser gefällt. Bei Aufbewahrung unter Wasser ändert sie ihre Farbe nicht.

In Aether löst sich das Brom unter heftiger Wärme-Entwicklung die bisweilen bis zur Entzündung steigt. Der Aether wird hierdurch zum Theil auf dieselbe Weisse wie der Alkohol zersetzt. Man erhält Hydrobromsäure, Bromkohlenstoff und Bromkohlenwasserstoff. Setzt man die ätherische Bromlösung nebst etwas Wasser einige Zeit dem Sonnenlichte aus, so verschwindet nach und nach die rothe Farbe und geht in eine bräunliche über. Schüttelt man alsdann die Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge um die freie Hydrobromsäure und das allenfalls noch vorhandene Brom hinweg zu nehmen, so bemerkt man sogleich einen nicht zu verkennenden Geruch nach Essigäther. Durch Destillation einer etwas grossen Menge so behandelten Flüssigkeit war ich im Stande denselben ganz rein für sich abzuscheiden. Es giebt diese Beobachtung so wie eine ähnliche im 14. Band S. 538 v. Pogg. Annalen beschriebene Bildung von Essignaphta durch gegenseitige Zersetzung des Chlorkohlenwasserstoffs und des Wassers, der Ansicht von

Digitized by Google

Dümas und Boullay, über die Zusammensetzung der Essignaphta's sehr viele Wahrscheinlichkeit. Nach derselben ist die Essignaphta zusammengesetzt aus 8 M.G. Kohlenstoff, 8 M.G. Wasserstoff und 8 M.G. Sauerstoff; oder aus 1 M.G. Aether, (1 O. 4 C. 5 H.) + 1 M.G. Essigsäure, (3 O. 4 C. 3 H.) = 8 C. + 8 H. + 4 O.

Da nun durch Einwirkung des Broms auf Aether Bromkohlenwasserstoff gebildet wird, und die Zusammensetzung des letztern 4mal genommen folgende ist: 4 M.G. Brom, 8 M.G. Kohlenstoff und 8 M.G. Wasserstoff, so nehmen diese 4 M.G. Brom aus dem vorhandenen Wasser 4 M.G. Wasserstoff auf, und die 4 M.G. Sauerstoff welche hierdurch frei werden, tretten an die Stelle des Broms, wodurch die Zusammensetzung 8 C. + 8 H. + 4 O. entsteht.

Die fetten Oele wirken nur sehr langsam auf das Brom, es in Hydrobromsäure verändernd. Eine augenblickliche Reaction aber erfolgt beim Zusammenbringen des Broms mit ätherischen Oelen. Als Balard einige Tropfen Brom in Terpetin- und Anisöl eintröpfelte, bemerkte er Wärme-Erzeugung, Entwicklung hydrobromsaurer Dämpfe, und das ätherische Oel änderte sich in eine harzige, gelbliche, pechartige dem Terpentin ähnliche Masse um. Weisses Pech verhält sich gleicherweisse.

Digitized by Google

Kampher löst sich sehr wohl in Brom auf; er verliert hierdurch dasselbe grösstentheils seinen Geruch und seine Flüchtigkeit. Die Verbindung des Broms mit dem Kampher wird in niederer Temperatur fest und krystallisirt.

Digitized by Google

Brom - Verkauf.

Ich mache hiermit die Anzeige, dass ich fortwährend das Brom im Grossen ausscheide, und an Alle, welche den Betrag portofrei einsenden, käuflich erlasse.

Durch den grössern Verbrauch, der sich, aus der bereits erfolgten glücklichen medicinischen Anwendung zu Paris, ergeben hat, bin ich im Stande dasselbe billiger wie früher liefern zu können. Ich verkaufe daher:

			Rthlr.	Sgr.
1	*Unze*	*Brom* . . . . . *zu*	2	—
1	—	*Bromkalium* . . . . . *zu*	1	4
1	—	*Bromnatrium* . . . . . *zu*	1	10
1	—	*Einfach-Brom-Quecksilber* *zu*	1	10
1	—	*Hydrobromnaphta* . . . . . *zu*	1	10

Ausser diesen Gegenständen werden zu den billigsten Preissen nach Verlangen alle Brom-Verbindungen sogleich und vollkommen rein bereitet.

Weniger wie eine Unze Brom wird nicht abgegeben. — Bei Abnahme grösserer Quantitäten (von 1 ℔ und darüber) findet ein Rabat von 14 % Statt.

Löwig,

Verwalter der Schmedes'schen Apotheke in Kreuznach.

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google